PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 34 u. 35. 2. Juni 1900. 1. Jahrgang.

INHALT.

Originalmitteilungen:
F. Haber, Graphische Thermodynamik elektrochemischer Prozesse. S. 361.
Mitteilungen aus dem physikalischen Insitute der Universität Parma (Direktor P. Cardani):
No. 2. P. Moretto, Über einige aufs Hallsche Phänomen bezügliche Fragen und deren Lösung durch einen alkalimetrischen Prozess. S. 372.
Erich Marx, Über die Flammenleitung im Magnetfelde. S. 374.

Vorträge und Reden:
A. Cornu, Die Theorie der Lichtwellen und ihr Einfluss auf die moderne Physik. S. 377.

Personalien. S. 384.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Graphische Thermodynamik elektrochemischer Prozesse.

(Zur Erinnerung an Hanns Luggin.)

Von F. Haber.

Die thermodynamischen Beziehungen zwischen der elektromotorischen Kraft eines galvanischen Elementes und der chemischen Reaktion, die darin abläuft, zählen zum Besterforschten in der Elektrochemie.

Der Gegenstand ist indessen dem Verständnis ein wenig schwer zugänglich und die Veranschaulichung der Ergebnisse bereitet Schwierigkeiten.

Mein im Dezember des Vorjahres verstorbener Freund und Kollege Hanns Luggin bediente sich in seinen Vorlesungen über theoretische Elektrochemie eines Darstellungsprinzipes, welches ich für besonders geeignet halte, die spröde Materie auf den ersten Anblick übersichtlich zu gestalten.

Die Grundlage ist gegeben durch die Wahl der freien Energie und der Temperatur als Koordinaten. Diese Koordinaten finden sich bereits angewandt in van t'Hoff-Cohens Studien zur chemischen Dynamik.[1]) Doch ist die Behandlungsweise bei Luggin im einzelnen eine andere und durch die scharfe Betonung, welche die Unabhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur bei arbeitslosem Ablauf des Prozesses erfährt, wird ein besonderer Gewinn für die Anschaulichkeit erzielt. Zwar ist, wie z. B. bei Nernst (Theor. Chemie 1898, II. Aufl. S. 547, 629) besonders einleuchtend dargethan wird, diese Unabhängigkeit eine fictive Annahme und es hängt von dem Temperaturgang ab, den die spezifischen Wärmen der bei der Reaktion entstehenden und verschwindenden Körper aufweisen, ob sie sich der Wirklichkeit in engeren oder in weiteren Temperaturgrenzen genügend anschliesst. Damit ist auch die Auffassung der freien Energie als Temperaturfunktion von der Form $a + bT$ als eine Näherungsannahme gekennzeichnet, welche überdies die Voraussetzung strenger Gültigkeit des Gasgrundgesetzes ($P.V = RT$) einschliesst. Aber die grossen Vorteile, welche diese Annahmen für die Übersichtlichkeit des Ganzen gewähren, entschädigen für den Mangel an strenger Geltung, der ihnen anhaftet.

Bei dem Interesse, welches die Erläuterung der thermodynamischen Gesetzmässigkeiten besitzt, wird eine Wiedergabe des Lugginschen Vorgehens wohl vielen Fachgenossen willkommen sein. Die hinterlassenen Kollegnotizen des verstorbenen Freundes sind dabei als Unterlage benutzt. Um ein umfassenderes Bild des Gegenstandes zu bieten, habe ich die Betrachtung der Bredig-Knüpfferschen[1]) Thalliumkette und die anschliessende Behandlung des Gleichgewichtes beigefügt, auch die schematische Erläuterung der Bodländerschen[2]) Löslichkeitsbetrachtungen, deren Luggins Aufzeichnungen kurz gedenken, näher ausgeführt.[3])

Von einer Reihe naheliegender anderer Anwendungen ist namentlich darum abgesehen worden, weil dieselben an der angezogenen Stelle der van t'Hoff-Cohenschen Schrift in verwandter Weise bereits gegeben sind.

Die Arbeitsfähigkeit jeder Verwandlung, die isotherm und reversibel verläuft, lässt sich darstellen als die Summe zweier Grössen, von denen die eine der absoluten Temperatur proportional, die andere von ihr unabhängig ist.

1) S. 250ff.

1) Bredig, Ztschr. f. Elektrochem. 4, S. 544. Knüpffer, Ztschr. f. physik. Chem. 26, S. 255.
2) Ztschr. f. physik. Chem. 27, S. 55.
3) Mit (L) bezeichnete Figuren entnehme ich den Lugginschen Aufzeichnungen.

Als Modell diene der in Fig. 1 (*L*) dargestellte Cylinder mit beweglichem Kolben. In

Fig. 1.

dem Kompressionsraume *A* befindet sich ein ideales Gas und eine Spiralfeder. Die reversible Arbeitsleistung bei der Spannung und Entspannung der Feder ist unabhängig von der Temperatur, ebenso wie es die Arbeitsleistung eines fallenden Steines, einer stromdurchflossenen Spule ist. Die Arbeitsleistung der Feder bei ihrer Entspannung — und umgekehrt der Aufwand an Arbeit, um sie zu spannen — hängt also nur ab von der Änderung ihrer inneren Energie. Leistet die Feder Arbeit, so nimmt diese innere Energie ab und wir bezeichnen diese Abnahme mit Q.

Die reversible und isotherme Arbeitsleistung eines Gases ändert hingegen seine innere Energie gar nicht. Hier ist also Q gleich Null und die geleistete Arbeit, welche im kalorischen Masse q sein möge, ist nach dem Gasgrundgesetz der absoluten Temperatur proportional, sonach $q = \eta T$, worin η eine charakteristische Konstante (Entropie) ist.

Bezeichnet man nach üblicher Ausdrucksweise die Arbeitsfähigkeit des Systems bei konstanter Temperatur als dessen freie Energie, so ist deren Wert, welcher nach seinem Vorzeichen über die Richtung entscheidet, in welcher der Prozess verläuft,

$$A = Q + q.$$

Bei physikalisch-chemischen Verwandlungen ist Q die Wärmetönung bei arbeitslosem Ablauf der Verwandlung, das ist die Wärmetönung bei konstantem Volumen.[1]) Bei der absoluten Temperatur Null wird die freie Energie dieser Wärmetönung gleich, weil q verschwindet.

Benutzt man die Temperatur und die freie Energie als Koordinaten, so ergeben sich, je nach dem Vorzeichen von Q und q, vier in Fig. 2 (*L*) dargestellte Formen. Die Linie der freien Energie gleich Null, ist in allen vier Darstellungen punktiert.

Zur Konstruktion verhilft folgende Regel. Man trägt die Wärmetönung bei konstantem Volumen, dargestellt durch eine Länge, von dem Nullpunkte aus auf der Abscissenaxe ab, und zwar, wenn sie positiv ist, nach rechts, wenn

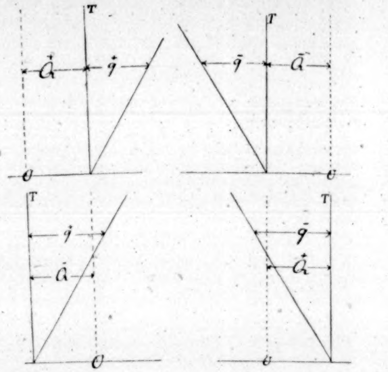

Fig. 2.

sie negativ ist, nach links. Im Endpunkte dieser Strecke errichtet man die T-Axe. Für irgend einen Wert von T, für welchen die freie Energie bekannt ist, zieht man die Parallele zur Abscissenaxe (Isotherme) und verlängert dieselbe bis zu dem Punkte, welcher von der gestrichelten Nulllinie nach rechts bezw. links um den positiven bezw. negativen Betrag der freien Energie absteht. Durch diesen Punkt und den Nullpunkt der T-Axe legt man die geneigte (Entropie-) Linie. Schneidet dieselbe die Nulllinie, so besteht an der Schnittstelle Gleichgewicht.

Aus dem erläuterten Schema geht — Fig. 3

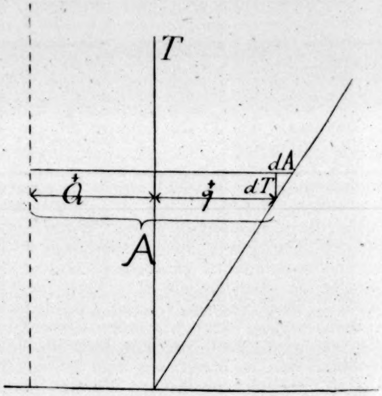

Fig. 3.

(*L*) — zunächst allgemein die Formel des zweiten Hauptsatzes hervor

1) Für manche Fälle, z. B. Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck, wird Q besser als Wärmetönung beim Drucke Null, also im angezogenen Beispiel als die Schmelzwärme im Vakuum definiert.

$$\frac{A-Q}{T}=\frac{dA}{dT}.$$

Man denke sich nun einen Kreisprozess ausgeführt, wobei der Vorgang zunächst bei der Temperatur $T+dT$ längs der oberen der beiden Isothermen abläuft. Darauf werde die Temperatur um dT erniedrigt, der Prozess längs der unteren Isotherme bei T zurückgeführt und schliesslich durch Hebung der Temperatur um dT der Anfangszustand wieder erreicht. Hier ist dA die Mehrarbeit bei der höheren Temperatur, dT der Temperaturunterschied, auf dessen Kosten diese Mehrarbeit geleistet wurde. q hat längs der oberen Isotherme den Wert $\eta(T+dT)$, längs der unteren ηT und somit ist die Differenz $\eta dT = q\frac{dT}{T} = dA$. Wird dT gleich Null, so ist es, wie die Figur lehrt, auch dA. Eine isotherme Verwandlung, welche zum Ausgangspunkt zurückläuft, leistet also die Arbeitssumme Null.

Misst man die Arbeit im elektrischen Masse, so wird

$$E=\frac{A}{23110},$$

wenn E die elektromotorische Kraft in Volt, A die Arbeit in cal bedeutet. Die Gleichung

$$\frac{dA}{dT}=\frac{A-Q}{T}$$

geht dann über — Q die Wärmetönung pro 1 gr. Äquivalent — in

$$23110\frac{dE}{dT}=\frac{23110\,E-Q}{T}$$

und es wird:

$$E=\frac{Q}{23110}+T\frac{dE}{dT}\ \text{(Helmholtzsche Formel).}$$

Ist q gleich Null, so wird

$$E=\frac{Q}{23110}\ \text{(Thomsonsche Regel).}$$

Figur 4 bis 6 (L) stellen drei Anwendungen dar auf die Ketten

a) $Cu|Cu(C_2H_3O_2)_2\,aq : Pb(C_2H_3O_2)_2 + 100\,H_2O|Pb$,

b) $Ag|AgCl : ZnCl_2 + 100\,aq|Zn$,

c) $Hg|HgCl, KCl : KOH, Hg_2O|Hg$.

Die Zeichnung ist massstäblich (nach den Daten in Nernst, theoretische Chemie, II. Aufl., S. 651) ausgeführt.

In Figur 4 erkennt man, dass die freie Energie die Wärmetönung übertrifft, mit der sie der Richtung nach übereinstimmt. Das Element kühlt sich ab. Fig. 5 zeigt das umgekehrte Verhalten der Kette b. Fig. 6 schliesslich —

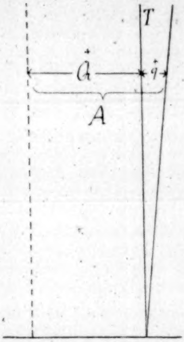

Fig. 4.

das Schema des Bugarszkyschen Elementes — zeigt, dass q den Wert von Q überwiegt und

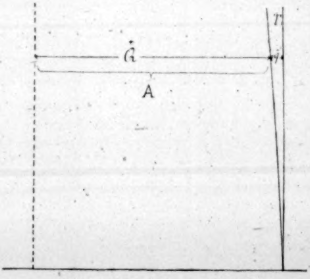

Fig. 5.

durch sein entgegengesetztes Vorzeichen den Prozess in jener Richtung abzulaufen nötigt, welche der Wärmetönung entgegengesetzt ist.

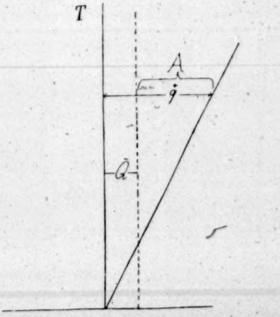

Fig. 6.

Man könnte versucht sein, beim ersten Anblick des Schemas zu vermuten, dass für das interessante Element Fig. 6 bei arbeitslosem Ablauf des Prozesses — also wenn dieser im Reagenzglas statt im Element vorgenommen wird — die Ablaufrichtung dem Vorzeichen von Q folgt, also die entgegengesetzte ist. Eine Betrachtung von Figur 1 belehrt vom Gegenteil. In dem vorliegenden Falle besteht die Arbeitsleistung des nach rechts gehenden Kolbens aus zwei Stücken: aus der Spannung der Feder und aus Zurückschieben des im Raum B herrschenden Druckes. Dem entspricht die Aufnahme einer Wärmesumme (Fig. 6) q, bestehend aus der Wärme Q zur Spannung der Feder, der Wärme A zur Zurückschiebung des Druckes. Fällt die äussere Arbeit — im Reagenzglas — fort, so wird $A =$ Null. Das bedeutet, dass im Raum B (Fig. 1) absolutes Vakuum herrscht. Aber der Gasdruck im Raum A (Fig. 1) treibt darum den Kolben nicht anders als zuvor unter Spannung der Feder nach rechts. Die aufgenommene Wärme ist alsdann lediglich das Äquivalent der Spannungsarbeit der Feder, also Q. Die Bedingung umgekehrten Ablaufs erkennt man zunächst qualitativ, wenn man die Feder von Haus aus mit einiger Zugspannung im Raum A (Fig. 1) denkt. Sie ist offenbar gegeben, wenn der im Raum A (Fig. 1) herrschende den Stempel nach rechts treibende Druck unter eine gewisse Grenze sinkt. Dies geschieht einerseits, wenn das Gas im Raum A (Fig. 1) sich abgekühlt oder wenn es teilweise entfernt wird. Für den Fall der Abkühlung zeigt Fig. 6 dies quantitativ. Für den Fall der teilweisen Entfernung — Konzentrationsänderung — sind graphische Erläuterungen im folgenden bei der Thalliumamalgamkette zu geben.

Fig. 7 (ähnlich L) überträgt diese Darstellungsweise auf die Gaskette. Die Verhältnisse liegen hier

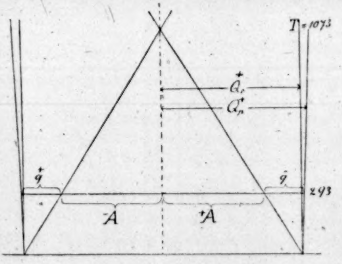

Fig. 7.

etwas verwickelter. Während in den bisher erläuterten Fällen die im Kalorimeter bei Atmosphärendruck ermittelte Wärmetönung für die Wärmetönung bei konstantem Volumen genommen werden konnte, gilt dies hier nicht mehr, weil bei der Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff zu flüssigem Wasser die Atmosphäre gegen das System eine erhebliche Arbeit leistet. Diese Arbeit beträgt für 1 Aeq. Wasserstoff und $^1/_2$ Aeq. Sauerstoff $^3/_4\ RT$, also bei 20° C. 440 cal. $Q_{(p)}$ ist sonach für konstanten Druck bei dieser Temperatur 34200 cal, während $Q_{(v)}$ bei konstantem Volumen 33760 cal beträgt. Denkt man das Gaselement in einem Kalorimeter bei dem konstanten Wasserstoff- bezw. Sauerstoffdruck von einer Atmosphäre arbeitend, während der Stromkreis, den es speist, ausserhalb des Kalorimeters liegt, setzt man ferner voraus, der innere Widerstand des Elementes verschwinde gänzlich gegen den äusseren, so würde bei 20° weder Erwärmung noch Abkühlung im Kalorimeter auftreten, falls 34200 cal bei der Bildung eines Äquivalentes Wasser im äusseren Stromkreise als elektrische Arbeit geleistet werden. Die E. M. K. wäre dann $\frac{34200}{23110} =$ 1,480 Volt. Die beobachtete E. M. K. beträgt 1,062 Volt. Sonach ist die von dem Kalorimeter an das Element abgegebene Wärme $-(1{,}480 - 1{,}062)\ 23110 = -0{,}418 \cdot 23110 = -9660$ cal. Aus dem beobachteten Temperaturkoeffizienten $\frac{dE}{dT} = -0{,}00142$ folgt $T\frac{dE}{dT} = -0{,}416$ Volt $= -9614$ cal. Diese Daten giebt Fig. 7 graphisch, in welcher die rechte Hälfte den Vorgang der Wasserbildung, die linke den entgegengesetzten Vorgang der Wasserzerlegung darstellt. Die Entropielinien streben einem bei 800° C. gelegenen gemeinsamen Schnittpunkt mit der Nulllinie der freien Energie zu.[1] $\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{24540}{33760} = 0{,}727,\ T_2(1 - 0{,}727) = 293,\ T_2 = 1073\right)$. Vollstän-

1) Die Neigung der Entropielinie ist zwei Einflüssen unterworfen, welche sie ändern. Der eine ist der des Druckes. Lässt man den Sauerstoff und Wasserstoff statt bei dem Druck von 1 Atmosphäre bei dem von P Atmosphären in der Kette Wasser bilden, so kann das neue System betrachtet werden als Summe zweier Konzentrationsketten und der ursprünglichen Kette

$$O_2P\,|\,\overset{-}{OH}\,|\,O_2 + O_2\,|\,\overset{-}{OH}\,\overset{+}{H}\,|\,H_2 + H_2\,|\,\overset{+-}{H}\,|\,H_2P$$

und die Werte der beiden Konzentrationsketten, $^1/_4\ RTlnP$ für die linksstehende und $^1/_2\ RTlnP$ für die rechtsstehende addieren sich mit $^3/_4\ RTlnP$ zu dem Werte der mittleren Kette. Für $P = 100$ und $T = 290$ resultiert ein Zuwachs der E.M.K. von 0,0865 Volt, während 0,0845 Volt von Gilbault (C. R. 113, S. 465) beobachtet wurde. Die beiden zugefügten Konzentrationsketten haben bei $T = 0$ wie alle Konzentrationsketten die E.M.K. Null und so kann die Entropielinie für den Druck von 100 Atmosphären vom Fusspunkt der T-Axe mit einer um soviel steileren Richtung gezogen werden, dass die Isotherme von 290° erst im Abstand 1,062 + 0,0865 Volt, von der Nulllinie aus ge-

dig gleichartig lässt sich die Chlor-Wasserstoffkette graphisch veranschaulichen, bei welcher die Entropielinien gegen den Wert der Nulllinie hinstreben, welcher der Temperatur $T = 1290$ (1017^0 C.) entspricht und Q, 38764 cal ausmacht.

Den Fall, dass der Schnittpunkt von Entropielinie und Nulllinie bei bequem erreichbarer Temperatur liegt, verwirklicht die Kette

Thallium-amalgam	$TlCl$ (fest)	KCl	$KSCN$	$TlSCN$ (fest)	Thallium-amalgam

Die ablaufende Reaktion ist

$$\underset{\text{(fest)}}{TlCl} + \underset{\text{(gelöst)}}{KSCN} = \underset{\text{(gelöst)}}{ClK} + \underset{\text{(fest)}}{(CSN)\,Tl}$$

Diese Reaktion verläuft unter Entbindung von 3180 cal. Man kann sie in der Form schreiben

$$\underset{\text{(fest)}}{TlCl} + \overline{SCN} = \overline{Cl} + \underset{\text{(fest)}}{(CSN)\,Tl}$$

und man bringt dadurch zum Ausdruck, dass es nicht auf die Kaliumionen, sondern nur auf die Rhodanionen und Chlorionen ankommt. Die E.M.K. der Kette fand **Knüpffer** bei dem Verhältnis $\frac{Cl}{SCN} = 0{,}84$ und 20^0 C. zu 0,0105 Volt, bei demselben Verhältnis und $0{,}8^0$ C. zu 0,0175 Volt. Es berechnet [1]) sich q im ersten Falle zu $-2939{,}6$ cal, im zweiten zu $-2777{,}8$ cal. $\frac{q}{T}$ ergiebt sich im Mittel aus beiden Messungen zu 10,088 und die Temperatur, bei welcher die Entropielinie die Nulllinie schneidet, wird $\frac{3180}{10{,}088} = 315{,}2$, d. i. $42{,}2^0$ C. (**Knüpffers** Messung: $42{,}3^0$ C.). Oberhalb dieses Wertes kehrt sich die elektromotorische Kraft um.

Bei einem anderen Verhältnis der Chlorionen zu den Rhodanionen, nämlich $\frac{Cl}{CSN} = 1{,}52$, ist die Neigung der Entropielinie eine andere. Die Temperatur des Polwechsels liegt bei $9{,}2^0$ C. Diese Linie ist in Fig. 8 mit eingetragen.

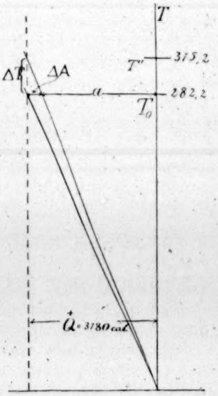

Fig. 8.

In beiden Fällen ist im Schnittpunkte nach der früheren Ableitung

$$-\frac{Q}{23110} = T\frac{dE}{dT}.$$

Daraus berechnet sich

$$\frac{dE}{dT} = 0{,}00044 \text{ für } \frac{Cl}{CSN} = 0{,}84,$$

beobachtet 0,00042,

---

rechnet, sie schneidet. Umgekehrt verlegt Druckverkleinerung die Entropielinie nach links und für $P = 10^{-25}$ Atmosphären wird die E.M.K. bei Zimmertemperatur Null.

Andererseits ist die Neigung der Entropielinie veränderungsfähig, wenn bei konstantem Gasdruck das entstehende Wasser eine Veränderung erfährt. Nach der **Nernst**schen Formel ist die Kraft der Gaskette

$$E = RT\,[ln\, C_{O_2}^{\frac{1}{4}} \cdot C_{H_2}^{\frac{1}{2}} - ln\, C_{\overline{OH}} \cdot C_{\overset{+}{H}}].$$

Nun ist $C_{\overline{OH}} \cdot C_{\overset{+}{H}} = k\,C_{H_2O}$. Bleibt k, C_{O_2}, C_{H_2} und T unverändert, so ist eine Änderung von E als Konzentrationsänderung des Wassers aufzufassen. Unter einem verdünnteren Wasser ist dabei ein Wasser zu verstehen, in welchem eine andere Substanz gelöst ist. Dabei sinkt der Dampfdruck des Wassers, so dass der Betrag dieses Druckes als Mass der Wasserkonzentration betrachtet werden darf. So wird der Kraftunterschied zweier Ketten

$$E - E_1 = RT\,(ln\, C_{O_2}^{\frac{1}{4}} \cdot C_{H_2}^{\frac{1}{2}} - ln\, C_{\overline{OH}} \cdot C_{\overset{+}{H}})$$
$$- RT\,(ln\, C_{O_2}^{\frac{1}{4}} \cdot C_{H_2}^{\frac{1}{2}} - ln\, C'_{\overline{OH}} \cdot C'_{\overset{+}{H}})$$
$$E - E_1 = RT\, ln \frac{C'_{H_2O}}{C_{H_2O}} = RT\, ln \frac{p'}{p},$$

wobei p' der Dampfdruck des verdünnten, p der des reinen Wassers ist. Hier ist nun noch zu beachten, dass die Verdünnung des Wassers ihrem Wesen nach nichts anderes ist als die Konzentrationssteigerung einer wässrigen Lösung bezogen auf den gelösten Bestandteil. Eine solche Konzentrationssteigerung erfordert (osmotischen) Arbeitsaufwand. $E - E_1$ bedeutet also eine gewonnene, hingegen $RT\, ln \frac{C'_{H_2O}}{C_{H_2O}}$ und $RT\, ln \frac{p'}{p}$ eine aufgewandte Arbeit und durch Vertauschung von Zähler und Nenner hinter dem Zeichen ln werden beide Seiten der Gleichung übereinstimmend: $E - E_1 = RT\, ln \frac{p}{p'}$. Da dieser Ausdruck für $T =$ Null verschwindet, so erkennt man, dass je nach dem Dampfdruck der Lösung die Entropielinie sich mehr oder minder nach links neigt und zwar um so stärker, je kleiner der Dampfdruck ist.

1) In Berücksichtigung der von **Knüpffer** anderweitig ermittelten Werte der Gleichgewichtskonstante.

$$\frac{dE}{dT} = 0{,}00049 \text{ für } \frac{Cl}{CSN} = 1{,}52,$$

beobachtet 0,00046.

Ziehen wir im Punkte des Polwechsels der Kette mit konzentrierterer Chlorkaliumlösung die Isotherme der freien Energie nach rechts, bis sie die Entropielinie der Kette mit verdünnterer Chlorkaliumlösung schneidet. Die Länge dieser Linie entspricht nach dem Massstab des Schemas 333,5 cal gleich 0,0144 Volt (beobachtet 0,015 Volt). Diese Länge giebt das Mehr an freier Energie $\triangle A$, welches die Kette mit dem Konzentrationsverhältnis $\frac{Cl}{CSN} = 0{,}84$ gegen die andere Kette mit dem Verhältnis $\frac{Cl}{CSN} = 1{,}52$ besitzt. Zur Vereinfachung nehmen wir an, dass dieser Unterschied der Konzentrationsverhältnisse darauf zurückgehe, dass bei unveränderter Rhodanionenkonzentration die Konzentration der Chlorionen von 0,84 auf 1,52 vermindert worden sei. Dann entspricht jene Länge der maximalen osmotischen Arbeit, welche beim Übergang von 1 g Äquivalent Chlorionen von der Konzentration 1,52 auf die Konzentration 0,84 geleistet werden kann. Diese Arbeit ist gleich jenen 333,5 cal.

$$A = RT\,ln\,\frac{C}{C_1} = 2.282{,}2\;ln\,\frac{1{,}52}{0{,}84} = 333{,}5 \text{ cal.}$$

Denkt man diese Arbeit in einer Chlorionenkonzentrationskette (ohne Überführung) geleistet, so entspricht ihr der Wert

$$\frac{333{,}5}{23110} = 0{,}0144 \text{ Volt.}$$

Verlängert man die eben diskutierte Isotherme, bis sie die T-Axe schneidet, also um a, so ist der Sinn dieser neuen Strecke eine fortschreitende Verkleinerung der Chlorionenkonzentration und es extrapoliert sich aus den gegebenen Daten der Wert:

$$3180 = 2.282{,}2\;ln\,\frac{1{,}52}{x},$$

sonach $x = 0{,}0053$. Eine Änderung der Konzentration der Chlorionen im Verhältnis $\frac{1{,}5}{0{,}0053}$ würde sonach bei 9,2° bedingen, dass die E. M. K. der Wärmetönung gleich wird. Noch stärkere Verdünnung würde bewirken, dass die Entropielinie nach rechts von der T-Axe zu liegen kommt, die E. M. K. also die Wärmetönung überwiegt.

Es ist sonach ohne weiteres anschaulich, dass die abweichenden Gestalten, in welchen das Diagramm der verschiedenen Ketten in den früheren Figuren (4—7) sich darstellt, als Wirkung von Konzentrationsverhältnissen betrachtet werden können. Soweit deren Änderung möglich ist, wird also die Neigung der Entropielinie beliebig modifiziert werden können. In dem erläuterten Falle wuchs die E. M. K. durch Abnahme der Chlorionenkonzentration. Die Rhodanionenkonzentration wurde als konstant betrachtet. Nimmt man umgekehrt die Chlorionenkonzentration als konstant, die der Rhodanionen als wachsend an, so bleiben die Betrachtungen die gleichen. Die E. M. K. wird jetzt gleich der Wärmetönung, wenn die Rhodanionenkonzentration bei 9,2° C. im Verhältnis $\frac{1{,}5}{0{,}0053}$ wächst. Nach der Reaktionsgleichung verschwinden Rhodanionen beim Umsatz, während Chlorionen auftreten. Die E. M. K. wächst also mit der Konzentrationszunahme der verschwindenden (ausfallenden) Ionen mit der Konzentrationsabnahme der auftretenden (in der Lösung entstehenden Ionen). Überträgt man die gleiche Betrachtung auf den Fall der Bugarszkyschen Kette, so ist von deren Reaktionsgleichung auszugehen, welche wie folgt geschrieben werden kann:

$$HgCl + \overline{OH} = {}^1\!/_2 Hg_2O + {}^1\!/_2 H_2O + \overline{Cl}.$$

Es entstehen also Chlorionen, während Hydroxylionen verschwinden. In der Bugarszkyschen Kette kam experimentell das Konzentrationsverhältnis $\frac{\overline{Cl}}{\overline{OH}} = 1$ zur Anwendung. Bei gleichbleibender Konzentration der Chlorionen wird also die E. M. K. sinken, wenn die Hydroxylionen abnehmen, also die Alkalität schwächer wird. Indem wir längs der Isotherme in Fig. 6 von rechts nach links fortschreiten, vollziehen wir also in dem Elemente die Änderung, dass wir die ursprünglich $^1/_{100}$ n. Kalilauge, in welcher Quecksilberoxydul zur Verwendung kam, immer verdünnter machen. Aus den Bugarszkyschen Daten lässt sich extrapolieren, dass bei 0° C. Polwechsel auftritt, wenn die Konzentration des Alkalis $0{,}18 \cdot 10^{-4}$ normal ist und dass die Kette im Sinne der Wärmetönung und mit der dieser entsprechenden E. M. K. abläuft, wenn die Alkalität nur noch der 10^{-6} fach normalen entspricht. Gehen wir noch weiter nach links, so treten wir bald in das Gebiet, wo die Alkalität kleiner als die des Wassers ist, also in das Bereich saurer Lösungen, in welchen, wie der Versuch lehrt, Calomel prompt aus Quecksilberoxydul und Salzsäure gebildet wird.

Die Länge a, Fig. 8, besitzt danach den Charakter der Arbeitsleistung einer Konzentrationskette. Die E. M. K. der Kette mit dem

Verhältnis $\frac{Cl}{CSN} = 0{,}84$ hat bei 9,2° C. den Wert

$$E = \frac{Q}{23110} - a = \frac{Q}{23110} - RT_0 \ln \frac{C'}{C''},$$

wo $\frac{C'}{C''}$ das Verhältnis der Rhodanionen- oder der Chlorionenkonzentrationen im erläuterten Sinne ist.

Andererseits folgt aus der Figur

$$a : T_0 = \triangle A : \triangle T,$$

also wenn wir statt $\triangle A$ den entsprechenden Wert $\triangle E$ setzen und $\triangle T$ sehr klein gegen T_0 denken:

$$E = \frac{Q}{23110} - T_0 \frac{dE}{dT}$$

und durch Subtraktion ergiebt sich

$$RT_0 \ln \frac{C'}{C''} = T_0 \frac{dE}{dT},$$

d. i. die Identität der beiden Formeln für die Konzentrationskette (ohne Überführung).

Aus Fig. 8 folgt anschaulich noch ein weiteres. Längs der Nulllinie der freien Energie besteht chemisches Gleichgewicht. Die Voraussetzung desselben bei gegebener Temperatur ist, dass die an der Reaktion teilnehmenden Substanzen in einem von ihrer Natur abhängigen charakteristischen Konzentrationsverhältnis stehen. Dieses feste Konzentrationsverhältnis heisst bekanntlich die Gleichgewichtskonstante.

Für die Reaktion

$$na + n'b = n''c + n'''d$$

ist diese Konstante

$$K = \frac{C_c^{n''} \cdot C_d^{n'''}}{C_a^{n} \cdot C_b^{n}}.$$

Wir nehmen an, die experimentell gegebenen Konzentrationen der vier Stoffe *a, b, c, d* seien andere, die Temperatur hingegen bleibe unverändert. Dann hat die elektromotorische Kraft einer Kette, deren Reaktionsgleichung der angegebenen Beziehung zwischen *a, b, c, d* folgt, einen im Schema gut anschaulichen Wert. Es sei dies an der Thalliumkette erläutert. Bei dieser sind die vier an der Reaktion teilnehmenden Substanzen festes Chlorthallium, festes Rhodanthallium, Chlorionen, Rhodanionen. Sie treten in der Reaktionsgleichung sämtlich mit der Molekülzahl 1 auf. Es ist also

$$n = n' = n'' = n''' = 1.$$

Der Wert des Konzentrationsverhältnisses im Gleichgewichte ist sonach

$$\frac{C_{CSNTl} \cdot C_{Cl}}{C_{ClTl} \cdot C_{CSN}}.$$

Liegen die am Umsatz teilnehmenden Körper in irgend einem anderen Konzentrationsverhältnis vor, so kann der Unterschied sich nur beziehen auf die Konzentrationen der Chlorionen und Rhodanionen; denn festes Chlorthallium und festes Rhodanthallium bleiben bei ungeänderter Temperatur Grössen von unveränderlicher Konzentration. Das neue Verhältnis wird also

$$\frac{C_{CSNTl} \cdot C'_{Cl}}{C_{ClTl} \cdot C'_{CSN}}.$$

Dem Übergang von einer Konzentration zur anderen entspricht nun nach früherer Betrachtung für jeden Bestandteil die E. M. K. der Konzentrationskette, in welcher man diesen Übergang vollzogen denkt. Für die 4 Bestandteile ergeben sich 4 Ketten.

$$1)\ RT\ln \frac{C_{CSNTl}}{C_{CSNTl}}, \qquad 2)\ RT\ln \frac{C_{ClTl}}{C_{ClTl}},$$

$$3)\ RT\ln \frac{C_{Cl}}{C'_{Cl}}, \qquad 4)\ RT\ln \frac{C_{CSN}}{C'_{CSN}}.$$

Der Wert von 1) und 2) ist Null, weil Zähler und Nenner — Ausgangs- und Endkonzentration der Kette — gleich sind. Für den Wert 3) und 4) ist zu beachten, dass beim Übergang von C zu C', wenn $C_{Cl} > C'_{Cl}$ ist, im Schema die E. M. K. einen Wert nach rechts hin annimmt, wenn $C_{CSN} > C_{CSN}$ umgekehrt nach links hin. Die Ausdrücke 3) und 4) subtrahiert ergeben also die Summe der Übergangsarbeiten von dem Zustand $\frac{C_{CSNTl}\, C_{Cl}}{C_{ClTl} \cdot C_{CSN}}$ zu dem andern $\frac{C_{CSNTl}\, C'_{Cl}}{C_{ClTl} \cdot C'_{CSN}}$, versinnlicht durch die (in Beachtung der Vorzeichen gebildete) algebraische Summe der Längen, welche 3) und 4) entsprechen. Beim Konzentrationsverhältnis $\frac{C_{CSNTl} \cdot C'_{Cl}}{C_{ClTl} \cdot C_{CSN}}$ besteht nach der Voraussetzung Gleichgewicht, also ist die E. M. K. dort Null. Bei dem abweichenden Zustand $\frac{C_{CSNTl} \cdot C'_{Cl}}{C_{ClTl}\, C'_{CSN}}$ ist die Kraft der Kette danach

$$E = RT\ln \frac{C_{Cl}}{C'_{Cl}} - RT\ln \frac{C_{CSN}}{C'_{CSN}}$$

$$= RT\left[\ln \frac{C_{Cl}}{C_{CSN}} - \ln \frac{C'_{Cl}}{C'_{CSN}}\right].$$

Die Konzentration der festen Phasen ist also ohne Belang und wir können das Verhältnis $\frac{C_{Cl}}{C_{CSN}} = k$, d. h. das Konzentrationsverhältnis, welches die Bestandteile von veränderlicher Konzentration im Gleichgewichte haben, als definierende Konstante des Gleichgewichts bei gegebener Temperatur ansehen. So folgt die van t'Hoffsche Formel

$$E = RT\left[ln\,k - ln\,\frac{C'_{\overline{Cl}}}{C'_{\overline{CSN}}}\right].$$

Wir gehen wieder auf Fig. 8 zurück. Die E. M. K. ist Null für die Kette mit dem Verhältnis $\frac{C_{\overline{Cl}}}{C_{\overline{CSN}}} = 0{,}84$ bei T', für die Kette mit dem Verhältnis $\frac{C_{\overline{Cl}}}{C_{\overline{CSN}}} = 1{,}52$ bei T_0. Aus der letzten Formel folgt für $E = 0$

$$ln\,k' = ln\,\frac{C'_{\overline{Cl}}}{C'_{\overline{CSN}}} = ln\,0{,}84 \text{ bei } T',$$

$$ln\,k = ln\,\frac{C''_{\overline{Cl}}}{C''_{\overline{CSN}}} = ln\,1{,}52 \text{ bei } T_0.$$

Die Übergangsarbeit von dem Konzentrationsverhältnis 0,84 zum Konzentrationsverhältnis 1,52 ist zuvor als die Länge $Q - a$ eingehend charakterisiert worden. Diese Länge ist, wenn wir für die Konzentrationsverhältnisse nun k und k' einsetzen, gleich $RT_0\,ln\,\frac{k}{k'}$, und aus der Figur folgt

$$T' - T_0 : T' = RT_0\,ln\,\frac{k}{k'} : Q,$$

$$ln\,\frac{k}{k'} = \frac{Q}{R} \cdot \frac{T' - T_0}{T' \cdot T_0},$$

d. i. die integrierte Form der Reaktionsisochore.[1])

Betrachtet man sowohl k von k' als T_0 von T' unendlich wenig verschieden, so wird

$$RT_0\,ln\,\frac{k}{k'} = RT_0\,d\,ln\,k,$$

$T' - T_0$ wird dT und der Ausdruck

$$dT : T' = RT_0\,d\,ln\,k : Q$$

wird um der unendlich kleinen Verschiedenheit von T' und T_0 willen

$$\frac{d\,ln\,k}{dT} = \frac{Q}{RT^2},$$

d. i. die Gleichung der Reaktionsisochore selbst.

Zurückkehrend zu dem Ausdruck

$$E = RT\left[ln\,\frac{C_{\overline{Cl}}}{C_{\overline{CSN}}} - ln\,\frac{C'_{\overline{Cl}}}{C'_{\overline{CSN}}}\right]$$

erkennen wir folgendes. Wird $\frac{C'_{\overline{Cl}}}{C'_{\overline{CSN}}}$ gleich 1, so verschwindet der zweite Logarithmus und die Grösse

$$E = RT\,ln\,\frac{C_{\overline{Cl}}}{C_{\overline{CSN}}} = RT\,ln\,k$$

bezeichnet im elektrischen Masse die Arbeit, welche die besprochene Thalliumkette beim gegebenen Konzentrationsverhältnis gleich eins liefert. Zeichnen wir in Fig. 9 die Entropielinie für dieses Konzentrationsverhältnis (bezeichnet $\frac{C}{C_1} = 1$) und betrachten wir die E. M. K. für irgend eine Temperatur T_0 und ein Konzentrationsverhältnis $\frac{C}{C_1} = x$ nach dem Schema. Die Länge A repräsentiere diese E. M. K. Die Thomsonsche Regel setzt $A = Q$. Die Helmholtzsche Formel giebt den Wert q einer Konzentrationskette an, welche gleich $A - Q$ ist und zwar in der Form $T\frac{dE}{dT}$. Die van t'Hoffsche Formel giebt den Wert A als Summe von a und b. b ist gleich $RT\,ln\,k$, a ist gleich $-RT\,ln\,\frac{C'_{\overline{Cl}}}{C'_{CSN}}$. Das zweite Glied hat ein negatives Vorzeichen, weil $\frac{C'_{Cl}}{C'_{CSN}} < 1$ ist, sobald die ihm zugehörige Entropielinie rechts von der des Konzentrationsverhältnisses 1 liegt. In diesem Falle ist also $RT\,ln\,\frac{C'_{\overline{Cl}}}{C'_{CSN}}$ als Logarithmus eines echten Bruches eine negative Zahl und $-RT\,ln\,\frac{C'_{CC}}{C'_{CSN}}$ gleich der positiven Länge a. Allgemein betrachtet bedeutet der Vorzeichenunterschied, dass b von der Nulllinie aus, a von der Entropielinie $\frac{c}{c_1} = x$ aus zur Einheitsentropielinie gerechnet ist.

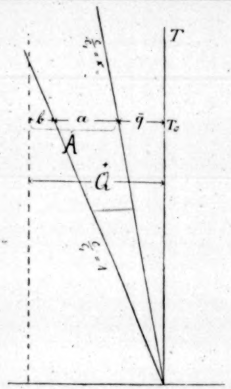

Fig. 9.

1) Ausrechnung ergiebt für $\frac{Q}{R} \cdot \frac{T' - T_0}{T' \cdot T_0}$ dem Wert 0,5899 entsprechend $ln\,\frac{1{,}515}{0{,}84}$ statt $ln\,\frac{1{,}52}{0{,}84}$.

Die Formel von **Nernst** stimmt überein in der graphischen Darstellung mit der von **van t'Hoff**. Schreibt man sie in der Form

$$E = RT \left[ln \frac{C_{MI}}{C_{MII}} - ln \frac{C_{mI}}{C_{mII}} \right],$$

wo C_{MI} und C_{MII} die Konzentrationen oder, wenn man will, die Lösungstensionen der Elektrodenmetalle und C_{mI} und C_{mII} die Konzentrationen der zugehörigen Ionen bedeuten, so wird anschaulich, dass hier die Strecke $b = RT ln \frac{C_{MI}}{C_{MII}}$ ist, während sie nach **van t'Hoffs** Formel $b = RT ln \frac{C_{mIo}}{C_{mIIo}}$ war, wo das beigesetzte o die Gleichgewichtskonzentration bedeutet. Die Strecke b versinnlicht den Teil der Arbeitsleistung, welcher für konstante Temperatur lediglich von der chemischen Natur der Gleichgewichtsteilnehmer abhängt. Die **Nernst**sche Formel führt die Konzentration der Ionenbildner für die der Ionen im Gleichgewichte ein und ermöglicht dadurch die ungemein fruchtbare Zerlegung des Vorgangs in der Kette in die Sonderarbeiten an den Elektroden.

Von den betrachteten Verhältnissen leitet uns eine einfache Beziehung zu dem Zusammenhang von Löslichkeit und E. M. K. Legen wir eine Kette vom Typus Thallium | Thalliumjodür | Jod der Erörterung zu Grunde. Hier ist

$$E = RT ln \frac{C_{Tl}}{\overset{+}{C}_{Tl}} + RT ln \frac{C_{J}}{\overset{-}{C}_{J}},$$

wo C_{Tl} und C_{J} die Konzentration festen Jods und Thalliums darstellen. Umgeformt wird

$$E = RT [ln\, C_{Tl} . C_{J} - ln\, \overset{+}{C}_{Tl} \overset{-}{C}_{J}]$$

oder auch

$$E = RT [ln\, \overset{+}{C}_{Tlo} \overset{-}{C}_{Jo} - ln\, \overset{+}{C}_{Tl} \overset{-}{C}_{J}],$$

wo der Index o jetzt Gleichgewichtskonzentrationen bedeutet. Macht man die Annahme, dass komplizierende Einflüsse, wie Hydrolyse, Gegenwart anderer gleichioniger Zusätze, ausgeschlossen sind, so ist die Anzahl der Jodionen gleich der der Thalloionen. Und es ist $\overset{+}{C}_{Tl} = \overset{-}{C}_{J} = C_S$, wo C_S die Konzentration des in dissoziierter Form im Elektrolyten gelösten Salzes darstellt. Sonach wird

$$E + 2 RT ln\, C_S = RT ln\, \overset{+}{C}_{Tlo} . \overset{-}{C}_{Jo} = RT ln k.$$

Hier ist nun $RT ln\, \overset{+}{C}_{Tlo} . \overset{-}{C}_{Jo} = RT ln k$ im Diagramm (Fig. 9) die eingehend erläuterte Strecke b, welche die Übergangsarbeit von der Gleichgewichtskonzentration zur Konzentration eins der Gleichgewichtsteilnehmer versinnlicht. Elektrisch gemessen bedeutet dies die E. M. K. der Thallium-Jod-Kette, wenn dieselbe mit einer 1 ionennormalen Jodthalliumlösung arbeitet und somit auch die Gegenkraft, welche erforderlich ist, um aus dieser Lösung die Ionen zu entladen. Diese Gegenkraft heisst die Zersetzungsspannung und stellt sich dar als Summe der Zersetzungsspannungen des Anions E_A und des Kations E_K und es wird

$$E + 2 RT ln\, C_S = E_A + E_K.$$

Da E_A und E_K bekannt sind, erlaubt die Messung von E die Berechnung von C_S. Aus der Formel folgt, dass je kleiner C_S, um so grösser E wird. Dies entspricht dem Umstande, dass sowohl Anionen wie Kationen im vorliegenden Falle bei der Arbeitsleistung der Kette aus den ionenbildenden Elektroden entstehen. Wie aber früher erörtert, steigt die E. M. K. mit abnehmender Konzentration der beim Umsatz entstehenden Ionen. Es sei nun C_S zunächst sehr klein, dann wird die Entropielinie, die zu diesem C_S-Wert gehört, nach rechts hin wie in Fig. 4 von der T-Axe liegen. Lassen wir C_S wachsen, wandern wir also längs der Isotherme der Kette der Nulllinie der Energie zu, so wird der Fortgang dort sein Ende finden, wo die Löslichkeitsgrenze erreicht ist, da C_S alsdann nicht weiter zunehmen kann. **Bodländer**[1]) begründet nun die Wahrscheinlichkeit der Annahme, dass dieser C_S-Wert dicht bei oder im Schnittpunkt der Isotherme mit der T-Axe liegt, dass also die E. M. K. der mit gesättigter Lösung arbeitenden Thalliumjodkette oder was dasselbe ist, die Zersetzungsspannung der gesättigten Jodthalliumlösung gleich oder fast gleich dem Wert ist, den die **Thomson**sche Regel liefert. Die Argumentation geht von dem von **Luther** (Ztschr. f. physik. Chem. 19. 539) zuerst behandelten Satze aus, dass die Elektrolyse gesättigter Salzlösung in Anwesenheit festen Salzes nichts anderes bedeutet als Zerlegung festen Salzes selbst, da der Konzentrationszustand in der Lösung der gleiche bleibt. Sind nun die Produkte der Zerlegung, gleich dem zerlegten Salz selbst, feste Körper, so kann man als plausibel gelten lassen, dass die freie Energie wohl annähernd der Wärmetönung gleich sein wird. Die Formel

$$E_K + E_A - \frac{Q}{23110} = 2 RT ln\, C_g$$

liefert nun sofort den Wert für die Löslichkeit C_g des Thallojodürs, wobei $2 RT ln\, C_g$ im

1) Z. f. physik. Chem. l. c. Die Behandlung mehrwertiger Ionen ist dort gegeben. Hier ist sie im Interesse der Einfachheit weggelassen. Ebenso ist hier, da es sich nur um die schematische Verdeutlichung handelt, ein näheres Eingehen auf die Abweichungen unterblieben, welche die unvollständige Dissociation und Hydratbildungen bedingen. Es ist also hier angenommen, dass der feste Bodenkörper in der gesättigten Lösung als völlig dissoziiertes Salz, aber sonst unverändert vorhanden sei.

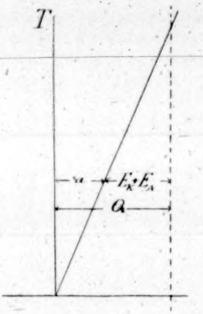

Fig. 10.

Schema Fig. 10 der Länge *a* gleich ist. Es ergiebt sich so, wie Bodländer zeigt, in der That zwischen beobachteter und berechneter Löslichkeit befriedigende Übereinstimmung.

Die Übertragung auf Bromide erfordert die Zuhilfenahme des Schemas Fig. 11 (*L*). Dies erläutert den Fall, dass eine Elektrode in zwei Aggregatzuständen etwa ein Metall im festen

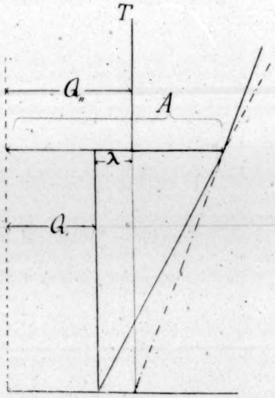

Fig. 11.

und geschmolzenen Zustande benutzt wird. Denken wir zunächst die Metallelektrode im Schmelzpunkte einmal fest und aus diesem Zustande in den Ionenzustand übergehend, das andere mal flüssig und aus diesem Zustande Ionen bildend, so muss die E. M. K., wenn alle übrigen Verhältnisse im Elemente die gleichen bleiben, dieselbe sein. Denn wie als erste Nutzanwendung aus dem Schema abgeleitet wurde, muss ein bei konstanter Temperatur ablaufender Kreisprozess die Arbeitssumme Null ergeben. Ein solcher Kreisprozess aber ist gegeben durch die 4 isothermen Vorgänge: 1. Schmelzen, 2. Bildung von 1 gr. Aeq. Ionen aus geschmolzenem Metall, 3. Erstarrenlassen, 4. Fällung von 1 gr. Aeq. Ionen als festes Metall.

Sei nun Q_1 die Wärmetönung des Elementes wenn es mit festem Metall als Elektrode arbeitet und λ die Schmelzwärme (bei arbeitslosem Schmelzen, im Vakuum), so wird die Abnahme der inneren Energie bei der Bethätigung des Elementes mit flüssiger Elektrode $Q_1 + \lambda = Q_{11}$ sein. Daraus ergiebt sich im Verein mit der Übereinstimmung der E. M. K. beim Schmelzpunkte für beide Aggregatzustände die Konstruktion des Schemas. Die Entropielinien sind in dem Gebiete instabiler Zustände nur punktiert.[1])

Wenden wir die Betrachtung auf die Kette Metall | Metallbromid in gesättigter Lösung | Brom an, so folgt unter der Annahme, dass für den Zerfall in festes Brom und festes Metall die

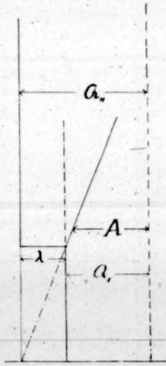

Fig. 12.

E. M. K. der Wärmetönung gleich ist Fig. 12 (*L*), und man erkennt, dass in der Formel

$$\frac{Q}{23110} + 2\,RT\ln C_g = E_A + E_K$$

für C_g stets zu kleine Werte zu erwarten sind, wenn für Q die Bildungswärme des Bromids aus flüssigem Brom Q_{11} gesetzt wird, während die Bildungswärme des Bromides aus festem Brom Q_1, die um λ kleiner ist, besser stimmende Werte liefern muss, wie bei Bodländer

1) Die hier anschaulich gemachte Darlegung, dass die Phase mit grösserer innerer Energie aufwärts von einem Gleichgewichtszustand die kleinere, abwärts die grössere freie Energie besitzt, erlaubt die mannigfaltigsten physikalisch-chemischen Fälle (Dampfdrucke von Hydraten und ihre Existenzfähigkeit, Schmelzpunktsänderungen durch Druck u. ä.) nach dem gleichen Schema zu behandeln.

durch Zahlen belegt ist; denn es beruht ja die Berechnung der Löslichkeit auf der vorausgesetzten Gleichheit von A und Q.

Das Schema erlaubt schliesslich Anwendung auf die Löslichkeit der Sulfate und Hydroxyde, bei denen die Spaltstücke nicht selbständiger Fortexistenz fähig sind. Man könnte nämlich z. B. für letztere Ketten nach dem Schema

$$M \mid MOH \mid M_,OH \mid M_,$$

bauen, indem zwei Metalle M und $M_,$ mit ihren Hydroxyden kombiniert werden, und nun für $M_,$, $M_,OH$, $M_{,,}$, $M_{,,}OH$ u. s. w. einsetzen. Jedesmal werde eine Elektrolyse so geführt, dass $M_,$, $M_{,,}$ u. s. w. Niederschlagselektrode ist und die Zersetzungsspannung bestimmt. Diese sei Es, $Es_,$, $Es_{,,}$, $Es_{,,,}$ u. s. w. Dann wird, wenn C_M die gegebene C_{M^0} die Gleichgewichtskonzentration der betreffenden Ionen ist

$$Es = RT\left[ln \frac{C_{M^0}}{C_{M_,^0}} - ln \frac{C_M}{C_{M_,}}\right]$$

$$Es_, = RT\left[ln \frac{C_{M^0}}{C_{M_{,,}^0}} - ln \frac{C_M}{C_{M_{,,}}}\right]$$

$$Es - Es_, = RT\left[ln \frac{C_{M_{,,}^0}}{C_{M_,^0}} - ln \frac{C_{M'}}{C_{M}}\right].$$

Nun ist $RT\, ln \frac{C_{M_{,,}^0}}{C_{M_,^0}}$, wie mehrfach erläutert, die Arbeitsleistung beim Übergang von der Gleichgewichtskonzentration zur Konzentrationseinheit, also gleich der E.M.K. einer Kette aus den Metallen $M_,$ und $M_{,,}$, wenn diese in Lösungen ihrer $^1/_1$-ionennormalen Salze kombiniert werden. Diese E.M.K. ist die Differenz der Zersetzungsspannungen beider Kationen, also $E_K - E_{K_,}$ und es wird

$$Es - Es_, = E_K - E_{K_,} - RT\,[ln\, C_{M'} - ln\, C_M].$$

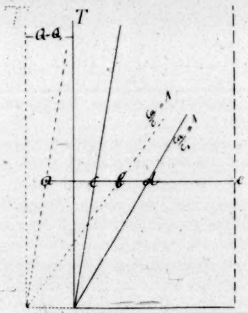

Fig. 13.

Gilt nun wieder, dass der Zerfall fester Körper in feste Bestandteile durch die Wärmetönung gegeben ist, so wird, wenn $C_{M,g}$ und $C_{M,,g}$ die Sättigungskonzentrationen der beiden Metallhydroxyde bedeutet

$$\frac{Q - Q_,}{23110} = E_K - E_k - RT\,[ln\, C_{M,,g} - ln\, C_{M,g}].$$

Dies ist in Fig. 13 anschaulich gemacht. Bei deren Konstruktion ist über die unveränderliche Vergleichanode der Zersetzungszellen

$$M \mid MOH \mid M_,OH \mid M_,$$
$$M \mid MOH \mid M_{,,}OH \mid M_{,,}$$

keinerlei Voraussetzung gemacht, wie auch bei dem erläuterten Versuche der Anodenvorgang keiner Untersuchung bedarf. Für die Kathodenseite ist hingegen angenommen, dass die Hydroxyde dort in gesättigter Lösung vorhanden sind und dass die Hypothese gilt: Abscheidung fester Substanz aus fester Substanz bezw. gesättigter Lösung ändert die freie Energie um den Betrag der Wärmetönung. Beide Ketten sind nun so gezeichnet, dass die Nulllinie der freien Energie dieselbe ist. Die Werte für das System mit $M_,$ sind punktiert, mit $M_{,,}$ ausgezogen. Die Wärmetönung von $M_, = Q$ ist willkürlich grösser gewählt. Die Entropielinien für die Konzentrationsgleichheit der am Gleichgewichte teilnehmenden Ionen sind für die Kette mit $M_,$ durch $\frac{ca}{c} = 1$, für die Kette mit $M_{,,}$ durch $\frac{ca_,}{c_,} = 1$ bezeichnet. Ihre Richtung ist willkürlich fingiert. Die Entropielinien für die wirklich realisierten Konzentrationsverhältnisse aber sind parallel eingezeichnet, so dass das Stück, welches sie aus der Isotherme von e ausschneiden, nämlich ac gleich dem Abstande ihrer Fusspunkte $Q - Q_,$ ist. In diesem Parallelismus kommt die Voraussetzung zum Ausdruck, dass nur der Einfluss des Anodenvorganges den Temperaturkoeffizienten bestimmt, während für den Kathodenvorgang die freie Energie und Wärmetönung übereinstimmen. Die Berechnung von C_{M_g} aus der von **Bodländer** abweichend abgeleiteten Formel auf Grund der Kenntnis von $C_{M'g}$, E_K, $E_{K_,}$, Q, $Q_,$, giebt Zahlen, welche für die angenäherte Richtigkeit der gemachten Voraussetzungen in vielen Fällen sprechen.

Man könnte schliesslich im Zusammenhange dieser Betrachtung folgern, dass die Ketten mit umkehrbaren Metallelektroden der **Thomsonschen** Regel annähernd gehorchen, wenn die Lösungen, mit denen sie arbeiten, gesättigt sind. Die von **Bodländer** erläuterten Komplikationen (Unterschied der Anhydrid- und Hydratlöslichkeit, unvollständige Dissociation) machen aber diesen Schluss nicht zu einem fruchtbaren.

(Eingegangen 12. Mai 1900.)

Mitteilungen aus dem physikalischen Institute der Universität Parma. (Direktor P. Cardani.)

No. 2: Pietro Moretto: Über einige aufs Hallsche Phänomen bezügliche Fragen und deren Lösung durch einen alkalimetrischen Prozess.

Die alkalimetrische Methode, die durch Prof. Cardani zum Messen der Intensität von Entladungsströmen von Kondensatoren empfohlen wird,[1] ist auf elektrolytische Erscheinungen und auf chemische Vorgänge mit volumetrischer Analyse gegründet. In passender Weise abgeändert, kann dieselbe auch zum Messen der Intensität von äusserst schwachen kontinuierlichen Strömen dienen. Wir nehmen zwei cylindrische Gefässe *AB* und *CD* (Fig. 1) von 30 mm Durchmesser und etwa 10 cm Höhe; ihren Boden bilden zwei Messingreifen, die mit Siegellack ans Glas befestigt sind. An den Messingreifen des Gefässes *AB* ist im Inneren ein kleiner

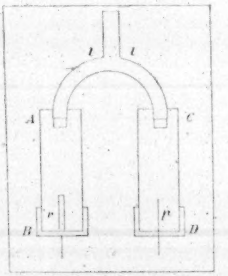

Fig. 1.

Cylinder aus Kupfer *r*, an den Messingreifen des Gefässes *CD* ein feiner Platindraht *p* angelötet. Das Gefäss *AB* wird mit einer gesättigten Lösung von Kupfersulfat, das Gefäss *CD* mit einer 10 % (Gewichtsprozent) Natriumsulfat und einigen Tropfen Phenolphthalein, welches als Indikator dient, gefüllt. Die Flüssigkeiten in beiden Gefässen sind durch eine gekrümmte Glasröhre *t* verbunden, die einen inneren Durchmesser von 8 mm hat; an den beiden eingetauchten Enden ist sie durch eine tierische Membran geschlossen. Diese gekrümmte Röhre ist mit derselben Natriumsulfatlösung gefüllt, welche durch eine Glasröhre, die bei *T* auf der höchsten Stelle der Krümmung angeschmolzen ist, eingefüllt wird. Lässt man durch diese Reihe von Leitern einen Strom gehen, der vom Kupfersulfat zum Natriumsulfat gerichtet ist, so entsteht an der negativen Platinelektrode eine Ablagerung von Natrium, welche mittels des anwesenden Wassers Natriumlauge unter Entwickelung von Wasserstoff bildet.

Indem das Penolphthalein auf die entstandene Natriumlauge reagiert, färbt sich die Lösung rot. Mit Hülfe der chemischen Prozesse der volumetrischen Analyse kann man durch diese Färbung im Cubikcentimeter die Menge von Natrium, die durch den Durchgang des Stromes abgelagert ist, bestimmen; wird diese Menge dividiert durch das elektrochemische Äquivalent des Natriums und durch die Zeit, die der Durchgang des Stromes dauert, so erhält man die mittlere Intensität des Stromes, der durch die Elektrolyten gegangen ist.

Mittels dieser Methode gedachte ich einige noch unsichere, aufs Hallsche Phänomen bezügliche Fragen zu lösen. Die experimentelle Anordnung, die ich anwendete, kann man sche-

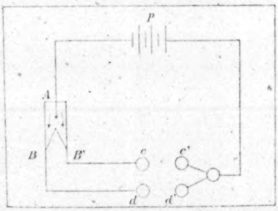

Fig. 2.

matisch aus Figur 2 ersehen. *A*, *B*, *B'* sind die drei Elektroden aus dem feinen Gold- oder Wismutblatt, das ich zum Versuche benutzte; *P* bedeutet eine Batterie von Akkumulatoren; bei *c*, *c'*, und *d*, *d'*, sind zwei mit dem oben beschriebenen identische Apparate in den Stromkreis eingeschaltet, welche zum Messen der Intensität der beiden abgezweigten Ströme dienen. Der Strom cirkuliert in der Richtung, welche die Pfeile angeben; das Blättchen ist zwischen den stumpf-kegelförmigen Polen eines Faradayschen Elektromagneten angebracht, der durch den städtischen Strom erregt, und dessen magnetische Feldstärke durch die Induktionsmethode in absoluten Einheiten gemessen wird.

Alle im folgenden aufgeführten Resultate enthalten die Mittelwerte von nicht weniger als sechs Versuchen. Bei jedem Versuche wurden viererlei Messungen ausgeführt; besonders die Intensität der abgezweigten Ströme wurde gegemessen: 1. während das magnetische Feld nicht in Aktion war; 2. während dasselbe in einem bestimmten Sinne wirkte; 3. während es im entgegengesetzten Sinne wirkte; 4. noch einmal, während das magnetische Feld unthätig war.

Durch die Hallsche Wirkung muss sich die Intensität der beiden Teilströme gemäss

1) Nuovo Cimento, Serie 4a, Vol. VII, S. 105; 1898.

der Richtung des Feldes verändern, und aus dem Unterschiede zwischen den mittleren Werten, die man beim 1. und 4., und denen, die man beim 2. und 3. Messen erhält, ergiebt sich die Intensität des Stromes, der beim Hallschen Phänomen durch die gesamte Veränderung des magnetischen Feldes erzeugt wird.

Durch den alkalimetrischen Prozess kann man in folgender Weise das Hallsche Phänomen berechnen.

Nennen wir q_1 und q_2 die Mengen in Cubikcentimeter von $^1/_{200}$ normaler kaustischer Natriumlauge, welche sich durch den Durchgang der beiden abgezweigten Ströme bildete; wenn A die Zeit bedeutet, während welcher der Strom cirkuliert, wenn 0,0002387 das elektrochemische Äquivalent des Natrium und 0,000115 g die Natriummenge ist, die in einem cm³ der obengenannten Lösung enthalten ist, so erhalten wir nach dem oben Gesagten die Intensitäten i_1 und i_2 der beiden Ströme aus den Beziehungen:

$$i_1 = \frac{q_1 \cdot 0{,}000115}{0{,}0002387\,A}, \quad i_2 = \frac{q_2 \cdot 0{,}000115}{0{,}0002387\,A}.$$

Bezeichnen wir nun durch $i_1 + \alpha_1$ und $i_2 + \alpha_2$ die Intensität der beiden Teilströme, wenn der Elektromagnet in einem bestimmten Sinne wirkt, durch $i_1 - \beta_1$ und $i_2 - \beta_2$ die Intensität der beiden Teilströme, wenn der Elektromagnet in einem dem ersten entgegengesetzten Sinne thätig ist, so ist es klar, dass die Intensität der Ströme, die dem Hallschen Phänomen zuzuschreiben ist, im ersten Fall durch $-(\alpha_1 + \alpha_2)$ und im zweiten Fall durch $+(\beta_1 + \beta_2)$ gegeben ist. Die Versuche zeigten mir, was auch andere Forscher mit verschiedenen Methoden gefunden haben, dass im allgemeinen $\alpha_1 + \alpha_2$ nicht dasselbe ist wie $\beta_1 + \beta_2$; betrachtet man aber die ganze Veränderung des Feldes aus einer Richtung in die entgegengesetzte, so wäre das Hallsche Phänomen durch

$$\mu = \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2 + \beta_1 + \beta_2)$$

zu messen.

Nachdem die Dinge derart festgestellt waren, habe ich vor allem schon wohlbekannte Gesetze des Phänomens verificiert; als ich mich so überzeugt hatte, dass die alkalimetrische Methode bei diesen Forschungen die Genauigkeit und die Vorteile darbietet, die ich mir von ihr versprach, nahm ich mir vor allem vor, zu entscheiden, ob, wie Righi[1]) andeutet, die Hallsche Wirkung bei schwachen Strömen, statt der Intensität des Stromes, der durch das Blatt geht, proportional zu bleiben, vielleicht relativ grösser wäre. Ich stellte deshalb eine zahlreiche Reihe von Versuchen an, bei denen ich die Intensität des magnetischen Feldes konstant hielt (= 9600 Einheiten C. G. S.) und die Intensität des Stromes, der das Blatt passierte, wechselte. Das beim Versuche gebrauchte Goldblatt war nach Righischer Art hergestellt und 0,0000088 mm dick (nach der Gewichtsmethode bestimmt). In nachstehender zusammenfassender Tabelle sind die Ergebnisse meiner Versuche verzeichnet. Unter I ist die Intensität des Hauptstromes in Ampères verzeichnet; unter μ die Hallsche Wirkung, die nach obengenannter Art berechnet ist.

I Ampères	μ Ampères	$\frac{\mu}{I}$
0,2820	0,000960	34×10^{-4}
0,1149	0,000401	34×10^{-4}
0,0459	0,000161	35×10^{-4}
0,0164	0,0000642	39×10^{-4}
0,0129	0,0000509	40×10^{-4}
0,00445	0,0000186	42×10^{-4}
0,000645	0,00000289	44×10^{-4}
0,000616	0,00000273	45×10^{-4}
0,0000285	0,000000155	54×10^{-4}

Aus dieser Übersicht geht hervor, dass die Stärke des Hallschen Phänomens in merklicher Weise der Intensität I des Hauptstroms bis zu ungefähr 0,04 Ampères proportional bleibt, bei geringerer Intensität aber relativ grösser wird.

Um an zweiter Stelle festzustellen, dass das Hallsche Phänomen auch bei den Entladungsströmen eines Kondensators[1]) besteht, habe ich dieselbe Anordnung und dieselben Apparate benutzt, die Prof. Cardani in dem oben genannten Aufsatze beschreibt. Die angewandte Batterie besteht aus 10 Kondensatoren mit grosser Kapazität; in den Stromkreis ihrer Entladung wird ein Funkenmikrometer mit Mikrometerschraube und ein ungefähr 0,01 mm dickes Wismutblättchen eingeschaltet; letzteres befindet sich zwischen den Polen des Elektromagneten. Das Blättchen ist auf beiden Seiten durch Glasscheibchen geschützt. Bei diesen Versuchen waren die elektrolytischen Gefässe identisch mit denen, die Prof. Cardani benutzt hatte. Die Resultate einer Reihe von Versuchen folgen hier; da ich dabei von der Dauer der Entladungsströme des Kondensators keine Rechenschaft geben kann, so habe ich es vorgezogen, diese Werte in Coulomb statt in Ampères zu verzeichnen.

Intensität des Feldes = 7500 Einheiten C.G.S. Schlagweite = 3 mm — 1000 Entladungen. — Q = 0,44323 Coulomb, u = 0,01325 Coulomb. $\frac{u}{Q}$ = 0,0298. Ich machte noch eine Reihe von Versuchen, bei denen ich entweder die Kapazität des Kondensators oder die Schlag-

1) Nuovo Cimento, Serie 3a, Vol. XV, S. 130; 1884.

1) Siehe Righi, wie oben S. 144 und Ettingshausen und Nernst, Philos. Magaz. Ser 5, XVII, S. 249; 1884.

weite veränderte; auch durch diese Versuche wurde die Existenz des Phänomens bestätigt und ich fand, dass in beiden Fällen die Beziehung $\frac{u}{Q}$ einen nur um ein weniges verschiedenen Wert hatte.

Schliesslich schien es mir interessant, den Hallschen Effekt, den man mit Entladungen erreicht, mit dem bei Dauerströmen erzielten zu vergleichen; zu diesem Vergleich war es unumgänglich nötig, diese Wirkung auch für Dauerströme in Coulomb statt in Ampères auszudrücken. Da nun die Entladungsströme der Kondensatoren während der sehr kurzen Zeit, in der sie zirkulieren, sehr stark sind, so ist es klar, dass der Vergleich nur mit Werten gemacht werden kann, die bei ausreichend starken Dauerströmen erreicht worden sind. Durch mehrere solcher Vergleiche gelang es mir, festzustellen, dass die Hallsche Wirkung, die mit Entladungen oder mit Dauerströmen hervorgebracht wird, merklich zu ein und derselben Grössenordnung gehört.

(Eingegangen 30. April 1900.)

(Aus dem Italienischen übersetzt von Helene Rhumbler.)

Über die Flammenleitung im Magnetfelde.

Von Erich Marx.

Die Konvektionstheorien der metallischen Leitung, die in Analogie zur Elektrolyse von verschiedenen Seiten in den letzten Jahren aufgestellt sind, haben ihren wesentlichen Stützpunkt darin, dass die galvano- und elektromagnetischen Effekte sich anschaulich durch ponderomotorische Wirkungen auf wandernde, polare Teilchen erklären lassen. Zwingend ist eine solche Erklärung keineswegs, denn eine Einwirkung des Magnetismus auf das Fluidum an sich ist nirgends erwiesen. Maxwell leugnete direkt eine solche, und schrieb die Differentialgleichung, die er zur Darstellung des Halleffektes aufstellte, nämlich

$$u + hv = -\frac{\varkappa d\pi}{dx}$$

(wo u, v Stromkomponenten, π Potential, $\varkappa$ spec. Leitf., h eine Konstante, die der Stärke des Magnetfeldes proportional ist) so, dass er das vom Felde abhängige Glied wie hier auf die linke Seite schrieb, also nicht als Zusatzglied zur elektromotorischen Kraft auffasste, sondern als Modifikation des Leitvermögens.

Während also der zur Erklärung der Thatsachen nicht einmal notwendige Analogieschluss von der Elektrolyse zur metallischen Leitung in den elektro-magnetischen Effekten fusst, sind diese selbst bei Elektrolyten oder in solchen Fällen, in denen man Klarheit über den Vorgang der Leitung der Elektricität hat, zu wiederholten Malen vergebens einwandfrei zu erweisen versucht worden.

Boltzmann[1]) zeigte zwar in Vakuumröhren dem Transversal- und Longitudinal-Effekte analoge Erscheinungen. Hier aber kann das Analogon für das verschiedene Vorzeichen des Rotationskoeffizienten nicht erbracht werden; der Transversaleffekt in Vakuumröhren ist eben die durch die Ablenkung der Kathodenstrahlen an den Hall-Elektroden erzeugte Potentialdifferenz; bei dem Problem in Metallen ist das Vorzeichen des Effektes variabel, also erfordert ein Analogon zu den Metallen, dass der Effekt nicht von der absoluten Geschwindigkeit eines Teilchens, sondern der Relativgeschwindigkeit zweier entgegengesetzt polarer Teilchen abhängt.

Wesentlich günstiger als für wässrige Lösungen, und, soweit ich sehe, allein quantitativ verfolgbar, liegen die Bedingungen des Problems in Flammengasen. Die Elektricitätsleitung ist hier der bei Elekrolyten identisch, und besteht in Hydrolyse.[2]) Die Wanderungsgeschwindigkeiten beider Ionen sind stets wesentlich von einander verschieden,[3]) und man kann bei geeigneter Anordnung, trotz des schon bei geringen E. K. einsetzenden Sättigungsstromes, einen linearen Potentialfall im mittleren Teil zwischen zwei Elektroden erzielen, der hinreichend ist, beiden Ionen eine effektive Geschwindigkeit von solcher Grösse zu erteilen, dass die bei Erregung des Feldes entstehenden ponderomotorischen Kräfte an zwei sekundären Elektroden Potentialdifferenzen erzeugen, die bequem innerhalb der Grenzen des Messbaren liegen, was bei Elektrolyten nicht der Fall ist.

An dieser Stelle auf die specielle Anordnung einzugehen, ist nicht am Platze, die Schaltung ist aus der Fig. 1 ersichtlich, und erklärt sich einfach aus den auszuführenden Messungen und Kompensationen.

Die Primärelektroden befinden sich übereinander. Zur Erzielung eines beträchtlichen Potentialfalles ist notwendig, dass die Anode wesentlich kälter als die Kathode ist, und, wie sich zeigen lässt, dass der absolute Betrag des Potentials an den Elektroden verschieden ist. Dies folgt daraus, dass die Ionenproduktion in Flammen-

1) L. Boltzmann, Wied. Ann. 31, 1887.
2) S. Arrhenius, Wied. Ann. 42, 1891.
3) H. A. Wilson, Phil. Trans. London. Vol. 193, 1899.

gasen an den Elektroden erfolgt, und dass sowohl der Sättigungsstrom, als auch wesentlich verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit der

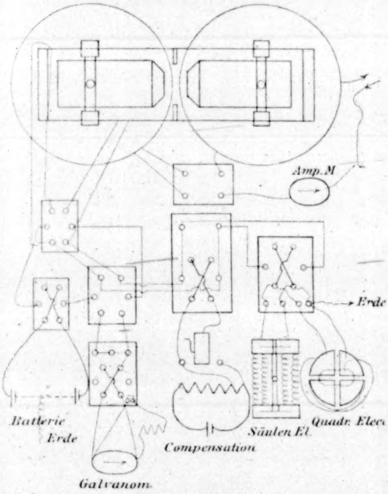

Fig. 1.

Ionen bei isothermen Primärelektroden den Potentialfall in der Mitte zwischen den Elektroden nahezu anullieren würden.[1]) Zum gleichen Ende, der Erzielung eines beträchtlichen Potentialfalles, muss die Potentialdifferenz der Elektroden so gross sein, dass wir genötigt sind, die Grenzen alleiniger „scheinbarer" Abweichungen vom Ohmschen Gesetze zu überschreiten.[2])

Um die Möglichkeit zu erhalten, die gewonnenen Konstanten zu definieren, ist demnach notwendig, dass wir durch besondere Bestimmung den Geschwindigkeitszuwachs ermitteln, der bei der verwandten Potentialdifferenz, gegenüber der Geschwindigkeit bei Giltigkeit der Grundannahme des Ohmschen Gesetzes, resultiert. Wie dies geschieht, haben wir früher gezeigt; eine andere Bestimmung erhalten wir durch den Halleffekt selbst, bei Anwendung geringer Primärpotentiale und verfeinerten Messinstrumenten.

Aus der aus physikalischen Gründen, wie oben auseinandergesetzt, notwendigen Temperaturverschiedenheit der Primärelektroden folgt, dass eine Vertauschung ihres Vorzeichens nicht zulässig ist. Stets bleibt bei quantitativer Messung die heissere Elektrode Kathode.

Nach diesen Gesichtspunkten, deren strenge Begründung in der cit. Abh. zu finden ist, wurde die Anordnung gewählt. Als Beispiel, wie weit die erzielten Resultate quantitativ sind, diene die Abhängigkeit des elektromagnetischen Rotationskoeffizienten von der Konzentration einer in die Flamme zerstäubten KCl-Lösung. ($\frac{\pi}{x}$ Primär Potentialf. $\frac{e}{z}$ sekund. Potentialf. H Feldstärke).

Konz. d. KCl-Lösg.	$R = \frac{\pi}{x} \frac{e}{z} : H$	R ber.
0 norm.	$-10.18 . 10^{-6}$.	$(-10.18 . 10^{-6})$
0.032 „	—	— 8.48 „
0.125 „	— 8.24 „	—
(0.165) „	—	— 7.4 „
0.25 „	— 5.40 „	—
0.33 „	—	— 5.12 „
0.50 „	— 4.26 „	—
0.66 „	—	— 4.59 „
1.336 „	—	— 4.32 „
2 „	— 3.78 .	—
2.67 „	—	— 3.97 „
3.8 „	— 3.75	—
konz. Flamme norm.	—	— (3.7)

Die unter „R. ber." stehenden Zahlen sind aus den eingeklammerten unter der Annahme berechnet, dass der grosse Wert der Drehung in der reinen Flamme durch die Existenz eines dieser eigentümlichen, sehr langsam wandernden Ions verursacht ist. Dass das Verhältnis der Geschwindigkeiten beider Ionen in der reinen Flamme, gegenüber dem in der K-Flamme in diesem Sinne verschoben ist, zeigt Fig. 2, in

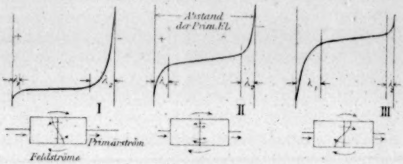

Fig. 2.

welcher das Potentialgefälle für beide Fälle aufgenommen ist. Die Änderung der Schichtdicken wahrer Elektricität an den Elektroden liefert den Beweis der Richtigkeit der Grundlage der Rechnung. Auf nähere Begründung kann hier nicht eingegangen werden, jedoch ist folgendes zu beachten.

Bei der Vergleichung der erhaltenen Resultate mit den theoretisch aus der Grösse der Wanderungsgeschwindigkeiten zu erwartenden, wie sie etwa aus H. A. Wilsons Arbeit, oder aus meinen Bestimmungen folgen, ist erstens die wahre Abweichung vom Ohmschen Gesetze,

1) E. Marx, Göttinger Nachr. Heft 1, 1900.

2) Unter „scheinbarer" Abweichung ist die durch den Sättigungsstrom verursachte verstanden.

zweitens die Giltigkeit des Arrheniusschen Quadratwurzelgesetzes für Flammenkonzentration und Leitfähigkeit zu berücksichtigen.

Die Giltigkeit des Arrheniusschen Gesetzes erweist direkt aus der Dissociations-Gleichgewichts-Gleichung einen äusserst geringen Dissociationsgrad. Eine sehr geringe Dissociation aber muss bewirken, dass der Rotationskoeffizient grösser wird, als er sich bei vollständiger Dissociation aus der Grösse der Geschwindigkeiten der Ionen ergiebt. Berücksichtigt man diese Umstände, so lässt sich zeigen, dass die Theorie durch die erhaltenen Zahlen quantitativ bestätigt ist.

Das Vorzeichen der Koeffizienten bestimmt sich nach Fig. 3 Diagramm I als negativ.

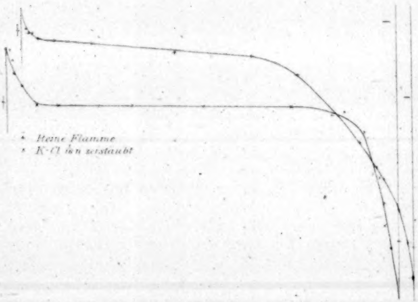

Fig. 3.

Diagramm II zeigt das Verschwinden, III die Umkehr des Effektes. II und III sind, wie der Potentialfall zeigt, durch Geschwindigkeitserhöhung der Anionen erhalten. Man ersieht aus den Diagrammen sofort die Änderung des Geschwindigkeitsverhältnisses beider Ionen. Diese Geschwindigkeitserhöhungen wurden erreicht, indem die Temperatur der Anode von gelbglühend, zu hell-rot bis schwachrot herunter ging. Hier bestätigen sich die nach der cit. Arbeit aus gas-kinetischen Vorstellungen ableitbaren Temperaturgrenzen für das Einsetzen einseitiger Geschwindigkeits-Erhöhungen. Wir bemerken übrigens, dass Diagramm II, das Verschwinden des Effektes, einen Schluss auf den Fall vollständiger Gleichheit beider Ionengeschwindigkeiten nicht zulässt.

Diagramm I zeigt den Typus des Effektes bei Wismut, II etwa den bei Blei, III den Typus des Tellur.

Die Strommessung im Felde ergiebt den Longitudinaleffekt.

Wir fragen nach dem Thermoeffekt. — Sind die Elektroden isotherm, so findet keine unipolare Leitung statt.[1]) Wenn eine Elektrode bei Erregung des Feldes gegenüber der andern abgekühlt würde, so müsste im Felde neben dem auftretenden Longitudinaleffekt ein thermo-magnetischer sich durch Auftreten von unipolarer Leitung erweisen. Demnach ergiebt sich, dass, wenn man die Abhängigkeit der unipolaren Leitung von der Temperaturdifferenz der Elektroden bestimmt, man hierin ein Mittel hätte, den Thermoeffekt entweder zu messen, oder eine Grenze, unter welcher er liegen würde, anzugeben. — Wir bemerken, dass diese Methode der Isothermenbestimmungen an Empfindlichkeit der mittelst Thermoelement zweifelsohne ausserordentlich überlegen sein dürfte.

In der Möglichkeit, über diese und andere mit dem Halleffekt zusammenhängende Probleme durch Messungen in einem Falle, in welchem der Vorgang der Elektricitätsleitung klar gestellt ist, Aufklärung zu erhalten, liegt ein besonderes Interesse. — Einige experimentelle Schwierigkeiten bereitet Hochspannung, Flamme und Magnetfeld neben sehr empfindlichen Messinstrumenten. Bei geeigneter Anordnung nach obigen Gesichtspunkten dürften jedoch, wie der Transversaleffekt, so auch die übrigen Effekte wenigstens teilweise quantitativ erhältlich sein.

Diese Messungen wurden von mir in Stockholm in Bezug auf den Transversal-Effekt zu einem gewissen Abschluss gebracht; ich bin zur Zeit mit ihrer Fortsetzung im hiesigen Institute beschäftigt.

1) E. Marx, l. c.

Leipzig, 12. Mai 1900.

(Eingegangen 15. Mai 1900.)

VORTRÄGE UND REDEN.

Die Theorie der Lichtwellen und ihr Einfluss auf die moderne Physik.[1])

Von A. Cornu.[2])

Unser Zeitalter zeichnet sich vor den früheren durch seine erstaunliche Beherrschung der Naturgewalten aus; der Mensch, an sich ein so schwaches, hülfloses Wesen, hat es durch sein Genie verstanden, sich ausserordentliche Macht anzueignen und seinem Dienste Kräfte, bald zart, bald ungestüm, unterthan zu machen, von deren Dasein seine Vorfahren nicht einmal eine Ahnung hatten.

Diese Steigerung der materiellen Macht des Menschen in unserer Zeit ist allein dem emsigen und gründlichen Studium der Naturerscheinungen zu verdanken, der genauen Erforschung ihrer Gesetze und dem zweckmässigen Zusammenschalten ihrer Wirkungen. — Ganz besonders lehrreich hierfür ist, das Missverhältnis zwischen der ursprünglich beobachteten Erscheinung und den grossartigen Wirkungen zu betrachten, welche die Technik daraus hat entspringen lassen: Jene gewaltigen Maschinen der Elektricität oder des Dampfes leiten ihren Ursprung nicht vom Blitz und nicht von den Vulkanen her; sie sind entstanden aus kaum bemerkbaren Erscheinungen, die dem Auge der Menge immer verborgen geblieben wären, wenn nicht scharfsinnige Beobachter sie zu erkennen und zu würdigen verstanden hätten. Dieser bescheidene Ursprung der meisten grossen Entdeckungen, mit denen die Menschheit beglückt wurde, zeigt deutlich, dass der wissenschaftliche Geist heutzutage der grosse Lebensrückhalt der Nationen ist, und dass das Geheimnis der wachsenden Macht der modernen Welt im Fortschritte der Wissenschaft zu suchen ist. Von diesem Gesichtspunkte aus haben die Fragen ein allgemeines Interesse: Bei welcher Gelegenheit hat sich der Geschmack an der Naturphilosophie, die den Philosophen des Altertums so teuer, dann während Jahrhunderten begraben war, wieder erneuert und entwickelt? Welches waren die Phasen ihrer Entwicklung? Wie entstanden die neuen Begriffe, die unsere Anschauungen von dem Wirken der Naturkräfte so von Grund aus änderten? Welches ist endlich der fruchtbringende Weg, der uns ganz unbemerkt zu so bewunderungswerten Verallgemeinerungen geführt hat, wie sie mit ihrem grossartigen Entwurfe von den Begründern der modernen Physik vorausgeahnt wurden? — Fragen solcher Art will ich mir gestellt denken und als Physiker zu beantworten suchen; ein etwas abstrakter, ich möchte sagen etwas ernster Gegenstand; aber kein anderer schien mir würdiger, Ihre Aufmerksamkeit heute zu fesseln, an dem Feste, welches die Universität Cambridge feiert, um das 50jährige Professorenjubiläum von Sir Gabriel Stokes zu begehen, eines Mannes, der auf seiner schönen Laufbahn mit seiner Meisterhand gerade solche Probleme bearbeitet hat, die für die Förderung der Naturphilosophie von grösstem Erfolge waren. Dieses Thema ist umsomehr hier am Platze, als sich unter den Namen der grössten Geister der Wissenschaft, die wir zu erwähnen haben, diejenigen befinden, welche die Universität Cambridge am meisten verehrt, ihre Professoren oder ihre Schüler; und die Erinnerung des Ruhmes, der sich durch die Jahrhunderte bis zu uns fortpflanzte, erhöht den Glanz dieses schönen Festes.

I.

Lassen Sie uns also durch einen raschen Rückblick auf die Wiedergeburt der Wissenschaft den geheimnisvollen aber mächtigen Einfluss zu erkennen suchen, welcher der treibende Geist der modernen Physik gewesen ist.

Ich bin zu dem Glauben geneigt, dass das Studium des Lichtes durch die Anziehung, die es auf die grössten Geister ausgeübt hat, eine der wirksamsten Ursachen für die Rückkehr der Ideen zur Naturphilosophie gewesen ist, und

1) „The Rede lekture", gehalten im senate house der Universität Cambridge bei der Jubiläumsfeier des Herrn G. Stokes, am 1. Juni 1899.

2) Veranlasst durch das Interesse, welches ein Augenblick der Rückschau auf die Fortschritte und den Einfluss der Optik beansprucht, stellt dieser Vortrag die Ergebnisse einer Vertiefung in Newtons Optik dar. Man wird sehen, dass die Gedanken des grossen Physikers ausserordentlich entstellt worden sind durch eine ausgedehnte Legendenbildung in den elementaren Lehrbüchern, in denen die Emissionstheorie behandelt worden ist. Um die Theorie der Anwandlungen klarer darzustellen, haben sich die Kommentatoren das Lichtmolekul mit materiellen Eigenschaften vorgestellt, unter der Form eines rotierenden Pfeiles, der sich abwechselnd durch seine Spitze oder durch sein Ende bethätigte. Diese Art der Darstellung hat zu der Meinung viel beigetragen, als sei die ganze Newtonsche Emissionstheorie in diesem etwas kindlichen Bilde umfasst. Das ist sie aber keineswegs. Nirgendwo in seinem Werke giebt Newton eine mechanische Veranschaulichung des Lichtmolekuls: er beschränkt sich vielmehr darauf, die Thatsachen zu beschreiben, und fasst sie dann in einem empirischen Satze zusammen, ohne hypothetische Auseinandersetzungen zu versuchen. Er verteidigt sich sogar gegen den Vorwurf, dass er keinerlei Theorie gebe, obgleich ihm die Annahme von Wellen, die im Äther erregt würden, sehr wahrscheinlich erscheine. Man kann also den allgemeinen Eindruck der Lektüre der „Optica" und insbesondere der im dritten Buche behandelten „Questiones" dahin zusammenfassen, dass Newton keineswegs der Gegner des Descartesschen Systemes war, als der er gewöhnlich gilt, sondern dass er den Grundsätzen dieses Systemes im Gegenteil sehr gewogen war: Hingerissen von den Hülfsmitteln, welche die Undulationstheorie für die Erklärnng der Lichterscheinungen bot, würde er sie sich ohne Zweifel angeeignet haben, wenn der schwere, auf die geradlinige Ausbreitung des Lichtes bezügliche Einwand ihn nicht davon abgehalten hätte, der ja erst in unseren Tagen durch Fresnel beseitigt worden ist.

dass die Optik auf die Entwicklung der Wissenschaft einen Einfluss gehabt hat, den man nicht gross genug veranschlagen kann.

Dieser schon seit der Schöpfung der Experimentalphilosophie durch Galilei bemerkbare Einfluss ist in solchem Masse gewachsen, dass man heute eine ausserordentlich grosse Gruppe physikalischer Kräfte unterscheidet, auf welche die Prinzipien der Lichtwellentheorie Anwendung finden. Vielleicht wird dieser Einfluss verständlich, wenn man bedenkt, dass das Licht der Weg ist, auf dem unser Geist vorwiegend Kenntnis von der Aussenwelt erhält. — Es ist ja in der That der Gesichtssinn, durch den uns die umgebenden Dinge am raschesten und vollständigsten bemerkbar werden; unsere anderen Sinne, das Gehör, das Gefühl, tragen auch ihr Teil zur Belehrung bei, aber das Gesicht giebt uns eine Fülle von Merkmalen gleichzeitig, Form, Glanz, Farbe, wie sie keiner der anderen Sinne geben kann.

Es ist daher nicht merkwürdig, dass das Licht, als das Band, welches uns beständig mit der Aussenwelt in Fühlung hält, immer wieder durch alle die Hülfsmittel seiner feinen Konstitution geholfen hat, die Beobachtung der Naturerscheinungen zu verfeinern. Daher hat auch jede Entdeckung einer neuen Eigenschaft des Lichtes eine direkte Rückwirkung auf alle anderen Zweige des menschlichen Wissens gehabt; oft hat dieselbe sogar das Entstehen einer neuen Wissenschaft veranlasst, indem sie neue Forschungsmittel von ungeahntem Bereiche und unerwarteter Feinheit an die Hand gab.

Die Optik ist eine wahrhaft moderne Wissenschaft; die alten Philosophen haben noch keine Ahnung von der Vielgestaltigkeit dessen gehabt, was man gewöhnlich Licht nennt: sie warfen in demselben Worte das zusammen, was dem Menschen selbst eigentümlich ist, und das, was der Aussenwelt angehört. Sie hatten indessen eine der charakteristischsten Eigentümlichkeiten der Fäden entdeckt, die zwischen der Lichtquelle und dem Auge gespannt sind, welches den Lichteindruck empfängt: Das Licht bewegt sich in geraden Linien. Die alltägliche Erfahrung hatte ihnen diesen Grundsatz offenbart, indem sie die glänzenden Spuren beobachteten, welche die Sonne an dem Himmel zeichnet, wenn sie Nebelwolken durchbricht, oder in einem dunklen Raume, in den sie durch eine Öffnung hineindringt. Hieraus war zweierlei empirische Erkenntnis gewonnen worden: Die Definition der Lichtstrahlen und diejenige der geraden Linie; die erstere wurde die Grundlage der Optik, die andere die der Geometrie.

Es ist fast nichts von den Schriften der Alten über Optik erhalten geblieben; doch wissen wir, dass sie die Reflektion der Lichtstrahlen an glatten Flächen und die Erklärung des durch die Spiegelung hervorgebrachten Bildes kannten.

Man muss lange Jahrhunderte, bis zur Wiedergeburt der Wissenschaften, durchgehen, bis man einem neuen Fortschritt in der Optik begegnet; aber dieser ist ein beträchtlicher und kündet die neue Ära an: es ist die Erfindung des Fernrohrs.

Die neue Ära fängt mit Galilei, Boyle und Descartes an, den Gründern der experimentellen Philosophie; alle drei widmen ihr Leben der Forschung über die Natur des Lichtes, der Farben und der Kräfte. Galilei legt den Grund der Mechanik und, mit dem Fernrohr, denjenigen der physikalischen Astronomie; Boyle vervollkommnet die Experimentierkunst; und was Descartes betrifft, so umfasst er mit durchdringendem Blick die gesamte Naturphilosophie; er wirft alle die verborgenen Ursachen über den Haufen, die von den Scholastikern eingeführt waren; er stellt das Prinzip auf, dass alle Erscheinungen von den Gesetzen der Mechanik beherrscht werden. In seinem Weltsysteme[1]) spielt das Licht eine vorwiegende Rolle; es entsteht durch Wellenbewegung in der feinen Materie, die nach seiner Meinung den ganzen Weltenraum erfüllt. Diese feine Materie (die dasselbe bedeutet, was wir heute den Äther nennen) ist nach seiner Anschauung aus Partikeln gebildet, die in direkter Berührung mit einander sind; sie bildet zu gleicher Zeit den Träger der Kräfte zwischen den materiellen Körpern, welche in sie gleichsam eingetaucht sind. Man erkennt hierin die berühmten Wirbel des Descartes, die so viel bewundert, dann wieder in den letzten Jahrhunderten verhöhnt wurden, denen aber bedeutende zeitgenössische Mathematiker die Gerechtigkeit wiederfahren liessen, die ihnen gebührte.

Welche Meinung man aber auch von der Strenge der Deduktionen des grossen Philosophen haben mag, man muss über die Kühnheit erstaunt sein, mit welcher er Wechselbeziehungen zwischen den grossen kosmischen Vorgängen lehrt, und über den Scharfsinn, mit dem er Entwicklungen voraussagt, denen sich die jetzigen Generationen mehr und mehr nähern.

Für Descartes sind die Mechanismen der Licht- und der Schwerevorgänge untrennbar. Der Sitz der entsprechenden Erscheinungen ist seine feine Materie, die den Weltraum erfüllt, und ihre Ausbreitung muss durch Wellen erfolgen, die von gewissen Wirkungscentren ausgehen.

II.

Diese Auffassung der Natur des Lichtes stiess mit den herrschenden Ideen an einander;

1) Le Monde de M. Descartes ou le traité de la lumière, Paris 1664.

sie verursachte lebhafte Opposition. Seit dem Altertum war man gewöhnt, sich die Lichtstrahlen als die Bahnen gewisser, von den Lichtquellen aus fortgeschleuderter Teilchen vorzustellen, deren Stoss auf die Augennerven das Sehen hervorrief, ihr Zurückprallen und ihre Geschwindigkeitsänderung erklärte die Reflektion und die Strahlenbrechung.

Die Cartesianische Theorie hatte jedoch verführerische Gesichtspunkte, die ihr Verteidiger zuführten: Die auf der Oberfläche ruhiger Gewässer erregten Wellen bieten ein so klares Bild der Fortpflanzung einer Bewegung um einen Mittelpunkt der Erschütterung. Gelangen nicht andererseits wieder durch Wellen die Schalleindrücke in unser Ohr? Es ist für den Geist sicherlich ein befriedigendes Gefühl, zu denken, dass unsere beiden genauesten und feinsten Organe, das Auge und das Ohr, ihre Eindrücke durch einen gleichartigen Mechanismus empfangen. Indessen besteht ein wichtiger Unterschied. Der Ton bewegt sich nicht unbedingt in geraden Linien wie das Licht; er umgeht die Hindernisse, die man ihm entgegensetzt, und durchläuft die krummsten Wege fast ohne schwächer zu werden.

Die Physiker teilten sich demnach in zwei Lager: Die einen Anhänger der Ausströmungs-, die anderen Anhänger der Wellentheorie. Während jedes der zwei Systeme sich erhaben über das andere dünkte und es in der That in einigen Punkten auch war, versagte jedes wiederum, wenn man andere Erscheinungen heranzog, um zwischen ihnen zu entscheiden. — Mehrere glückliche Entdeckungen wurden gemacht, die zu Gunsten der Wellentheorie hätten entscheiden müssen, wie man es ein Jahrhundert später erkannte; aber die Wahrheit wird niemals ohne lange Arbeit klar erkannt.

Ein seltsames Kompromiss kam unter dem Schutze eines der berühmtesten Namen zwischen den zwei Systemen zu stande, und der Sieg wurde während eines Jahrhunderts der Ausströmungstheorie zugesprochen; hier die eigentümliche Geschichte davon:

Im Jahre 1661 trat ein junger Schüler voll Eifer und Scharfsinn in das Trinity College in Cambridge ein, Isaac Newton. Er hatte schon in seinem Heimatsorte die Optik von Kepler gelesen. Kaum eingetreten studiert er, indem er gleichzeitig die Vorlesungen über Optik von Barrow hört, mit Eifer die Geometrie von Descartes; er kauft sich von seinen Ersparnissen ein Prisma, um die Farben zu studieren, und in der Zwischenzeit denkt er schon andauernd über die Ursachen der Schwerkraft nach. Acht Jahre später finden ihn seine Lehrer würdig, der Nachfolger Barrows auf dem Lucasian-Lehrstuhl zu werden, und er lehrt nun seinerseits Optik. Der Schüler überragt bald den Lehrer und veröffentlicht eine Hauptentdeckung: Das weisse Licht, welches der Typus des reinen Lichtes zu sein schien, ist nicht homogen; es ist von Lichtstrahlen verschiedener Brechbarkeit gebildet. Und er demonstriert das durch das berühmte Experiment des Sonnenspektrums, bei dem ein weisser Lichtstrahl in eine Reihe von Strahlen zerlegt wird von den Farben des Regenbogens; jede dieser Farben ist einfach, denn das Prisma zerlegt sie nicht weiter. Das ist der Ursprung der Spektralanalyse. Diese Analyse des weissen Lichtes führte Newton dazu, die Färbung dünner Blättchen zu erklären, welche man besonders bei Seifenblasen beobachtet; der fundamentale Versuch mit den sogenannten Newtonschen Ringen ist einer der lehrreichsten der Optik, und die Gesetze, die daraus hervorgehen, sind von bewundernswerter Einfachheit. Er veröffentlichte die Theorie derselben in einer Abhandlung an die Royal Society unter dem Titel: Eine neue Hypothese, das Licht und die Farben betreffend. — Diese Abhandlung rief eine lebhafte Reklamation Hookes hervor. Hooke hatte früher auch die Färbungen dünner Blättchen beobachtet und versucht, sie durch die Wellentheorie zu erklären: er hatte das Verdienst gehabt (welches Newton selbst sogleich anerkannte), an Stelle der fortschreitenden Welle des Descartes eine stehende Welle zu setzen, ein neuer und sehr wichtiger Fortschritt; er hatte sogar die Rolle der zwei reflektierenden Oberflächen der dünnen Blättchen erkannt, ebenso die abwechselnde Wirkung der reflektierten Wellen. Hooke würde demnach der eigentliche Vorläufer der modernen Theorie gewesen sein, wenn er, wie Newton, die klare Wahrnehmung der einfachen Strahlen gehabt hätte, aber seine unsicheren Erörterungen, um die Färbung zu erklären, entziehen seiner Theorie jede anschauliche Bedeutung.

Newton war sehr erregt über diesen Prioritätsanspruch; er bekämpft die Argumente seines Gegners, indem er daran erinnert, dass die Theorie der Wellen unzulässig ist, weil sie keine Rechenschaft von der Existenz der Lichtstrahlen und der Schatten giebt. Er weist es zurück, überhaupt eine Theorie aufgestellt zu haben; er erklärt, dass er weder die Hypothese der Wellen, noch die der Ausströmung zulasse; er sei nur verpflichtet, um die Abhandlung abzukürzen und eine Anschauung zu geben, zu der einen oder anderen Hypothese Zuflucht zu nehmen, als wenn er sie zuliesse.

Und in der That, in der 12. „Propositio" im II. Buche seiner Optik,[1]) welche das enthält,

1) Prop. XII. — „Jeder Lichtstrahl kommt bei seinem Durchtritt durch eine brechende Fläche in einen gewissen Zustand der Durchdringlichkeit, der mit dem Vorrücken des Strahles in gleichen Intervallen wiederkehrt und bei jeder

was man seitdem die Theorie der „Anwandlungen“ nennt, bleibt Newton durchaus auf dem Boden der Thatsachen. Er sagt einfach: „Die Erscheinung der dünnen Blättchen beweist, dass der Lichtstrahl abwechselnd in einer Anwandlung leichter Reflexion oder leichter Durchdringung ist.“ Er fügt indessen hinzu, wenn man eine Erklärung dieser Wechselverhältnisse wünsche, könne man sie den Schwingungen zuschreiben, die durch den Stoss der Lichtteilchen verursacht würden und als Wellen durch den Äther verbreitet würden.[1]) Kurz, trotz seines Wunsches, auf dem festen Boden der Thatsachen zu bleiben, konnte Newton nicht umhin, eine rationelle Erklärung zu versuchen; er hat zuviel die Schriften von Descartes gelesen, um nicht im Grunde wie Huyghens Anhänger des mechanischen Weltsystems zu sein und um nicht in seinem Innern zu wünschen, in den reinen Wellenbewegungen die Erklärung der schönen Erscheinungen zu finden, die er auf so einfache Gesetze zurückgeführt hatte.

Sein bewundernswertes Buch, die „Principia“, trägt die Spuren seines tiefen Nachdenkens über die Ausbreitung der Wellen, denn man findet darin zum erstenmal den mathematischen Ausdruck ihrer Schnelligkeit, ebenso für die longitudinalen Schwingungen der kompressiblen Körper, wie für die transversalen Schwingungen flüssiger Oberflächen.

Aber es ist hauptsächlich das dritte Buch seiner Optik, welches am meisten seine Cartesianischen Neigungen und besonders seine Ratlosigkeit bezeugt. Seine berühmten „Questiones“ sind eine so vollständige Aufzählung der Beweise für die Theorie der Lichtwellen, dass wir Thomas Young sie später als Beweis für die schliessliche Bekehrung Newtons zu der Wellentheorie anführen sehen. Newton hätte gewiss diesem heimlichen Hange nachgegeben, wenn die unbeugsame Logik seines Geistes es ihm erlaubt hätte; aber nachdem er alle Hülfsquellen aufgezählt hat, über die die Wellentheorie verfügt, um die innerste Natur des Lichtes zu erklären, hält er, bei den letzten Fragen angekommen, wie von plötzlichen Gewissensbissen ergriffen ein und verwirft sie total. Und das einzige Argument, welches er giebt, ist, dass er keine Möglichkeit sieht, sich nach ihr Rechenschaft von den geradlinigen Lichtstrahlen zu geben.[2])

Von diesem Standpunkte aus betrachtet ist das dritte Buch der Optik nicht mehr nur eine unparteiische Diskussion der entgegengesetzten Systeme; es erscheint vielmehr wie die Schilderung der Leiden eines mächtigen Genies,

---

Wiederkehr den Strahl befähigt, leicht die benachbarte brechende Fläche zu durchdringen, und andererseits zwischen den Zeiten der Wiederkehr leicht von ihr reflektiert zu werden.“

(Sir Isaac Newton Optics or a Treatise of the Reflections, Refractions, Inflexions and Colours of Light, London 1718, second edition, with additions, S. 253.)

1) l. c. S. 255.

2) Ich gebe hier einen Auszug aus den questiones, welcher die Hinneigung der Newtonschen Anschauungen zur Undulationstheorie und zu den Cartesianischen Ideen beweist:

„Questio XII. — Erregen die Lichtstrahlen nicht dadurch, dass sie auf den Boden des Auges aufschlagen, Schwingungen in der tunica retina? Diese Schwingungen verursachen die Lichtempfindung, indem sie längs der steifen optischen Nervenfasern in das Gehirn fortgepflanzt werden ....“

„Questio XIII. — Bilden nicht die verschiedenen Strahlenarten Schwingungen von verschiedener Grösse, die, je nach ihrer Grösse, die Empfindung der verschiedenen Farben erregen in derselben Weise, wie die Luftschwingungen je nach ihrer Grösse die Empfindung der verschiedenen Töne? Und sind es nicht insbesondere die brechbarsten Strahlen, welche die kürzesten Schwingungen erregen, um die Empfindung des äussersten Violett hervorzurufen, während die weniger brechbaren die grösseren erregen, um die Empfindung des äussersten Rot hervorzubringen etc. ....“

„Questio XVIII. — Wird nicht die Wärme eines erhitzten Raumes in dem Vakuum durch Schwingungen eines Mittels fortgepflanzt, welches weit feiner ist als die Luft, und welches in dem Vakuum bleibt, auch wenn man die Luft daraus entfernt hat?

Und ist dieses Mittel nicht dasselbe wie dasjenige, durch welches das Licht gebrochen und reflektiert wird, durch dessen Schwingungen das Licht den Körpern Wärme mitteilt und in die Anwandlungen leichter Zurückwerfung und leichter Durchdringung versetzt wird?

Und ist dieses Mittel nicht unendlich (exceedingly) viel seltener und feiner verteilt wie Luft, und unendlich elastischer und aktiver als diese? Erfüllt es nicht alle Körper? Und verbreitet es sich nicht (durch seine elastische Kraft) im ganzen Himmelsraume?“

Newton prüft dann die mögliche Rolle dieses Mediums (des Äthers) bei der Gravitation, sowie der Empfindung und Bewegung der lebenden Wesen (qu. XIX—XXIV.) Die unsymmetrischen Eigenschaften der beiden Strahlen des isländischen Doppelspats erregen in gleicher Weise seine Aufmerksamkeit (qu. XXV u. XXVI.)

Dann folgt dieser plötzliche Frontwechsel, eine Art von Gewissensbissen darüber, mit soviel Wohlgefallen die Hülfsmittel der Cartesianischen, auf die Raumausfüllung begründeten Theorie auseinandergesetzt zu haben: er giebt darum in gewisser Weise seine Ehrenrettung und fährt folgendermassen fort:

„Questio XXVII. — Sind nicht bisher alle Hypothesen in die Irre geraten, die man erdacht hat, um die Lichterscheinungen durch neue Modifikationen der Strahlen zu erklären?“

„Questio XXVIII. — Sind nicht alle Hypothesen fehlgeschlagen, in denen das Licht als ein Druck oder eine Bewegung in einem flüssigen Mittel aufgefasst wurde?

Wenn es (das Licht) nur in einem Drucke oder einer sich plötzlich oder allmählich verbreitenden Bewegung bestände, würde es sich in den Schatten hinein krummlinig fortpflanzen. Denn ein Druck oder eine Bewegung in einer Flüssigkeit kann sich hinter einem Hindernis, welches einen Teil der Bewegung aufhält, nicht in gerader Linie ausbreiten; es wird immer eine Umbiegung und Zerstreuung nach allen Seiten in dem ruhenden Medium hinter dem Hindernis auftreten müssen ...... Denn eine Glocke oder eine Kanone hört man auch hinter einem Hügel, welcher den Anblick der tönenden Körper verdeckt, und die Töne pflanzen sich ebensogut in gekrümmten, wie in graden Röhren fort; während man das Licht niemals gekrümmte Bahnen verfolgen, noch auch in den Schatten einbiegen sieht.“

Nach diesem Einwande sieht sich Newton gezwungen auf die corpusculare Theorie zurückzukommen:

„Questio XXIX. — Sind die Lichtstrahlen nicht kleine von den leuchtenden Substanzen ausgeschleuderte Teilchen? ....“

„Questio XXX. — Sind nicht die groben Körper und das Licht ineinander verwandelbar? .... Die Verwandlung von

gequält vom Zweifel, abwechselnd von den verführerischen Suggestionen der Phantasie hingerissen, und zurückgerufen von den zwingenden Forderungen der Logik. Wir wohnen einem Drama bei, dem ewigen Kampfe zwischen Liebe und Pflicht; und die Pflicht war die stärkere von beiden.

Dieses ist, wie ich glaube, die genaue Entstehungsgeschichte der Theorie der Anwandlungen, jenes sonderbaren Gemisches von zwei entgegengesetzten Systemen; sie ist viel bewundert worden wegen der Autorität des grossen Mathematikers, der den Ruhm hatte, die Gesamtheit der Himmelsbewegungen unter das einige Gesetz der allgemeinen Schwerkraft gebracht zu haben.

Heute hat man diese Theorie verlassen; sie ist verurteilt worden durch das Experimentum crucis von Arago, wie es von Fizeau und Foucault ausgeführt wurde; man muss indessen anerkennen, dass sie einen wirklichen Fortschritt gebracht hat durch die genauen und neuen Feststellungen, die sie einschliesst. Der Lichtstrahl war bis dahin nur als die Bahn eines in geradliniger Bewegung befindlichen Teilchens betrachtet worden: der Lichtstrahl, wie ihn Newton beschreibt, besitzt eine regelmässig periodische Struktur, und die Periode oder Dauer der Anwandlung kennzeichnet die Farbe des Strahles: das ist ein Hauptresultat. Es fehlt nichts wie eine passende Deutung, um den Lichtstrahl in eine schwingende Welle zu verwandeln; aber man muss bis dahin noch ein Jahrhundert warten, und zwar ist es Dr. Thomas Young, dem wir sie im Jahre 1801 verdanken.

Körpern in Licht und von Licht in materielle Körper ist dem Laufe der Natur sehr entsprechend, die sich in Umwandlungen sehr gefällt."

Die Logik zwingt ihn, die Hypothesen des leeren Raumes und der Atome zu verfolgen und bei diesem Gegenstande selbst die Autorität der alten Philosophen Griechenlands und Phöniciens anzurufen: man darf sich also nicht wundern, dass er seiner Ratlosigkeit in folgenden Worten Ausdruck giebt:

„Questio XXXI und Schluss. — Haben nicht die kleinsten Teilchen der Körper gewisse Fähigkeiten, Tugenden oder Kräfte, durch welche sie in die Ferne wirken, nicht nur auf die Lichtstrahlen, um sie zurückzuwerfen, zu brechen oder zu beugen, sondern auch auf einander, wodurch sie einen grossen Teil der Naturerscheinungen hervorrufen?"

Aber er merkt, dass er vielleicht ein wenig zu weit geht und dass er im Begriff ist, sich blosszustellen. Darum erscheinen seine heimlichen, in den ersten questiones versteckten Neigungen einen Augenblick wieder:

„Wie diese Anziehungen, Schwerkraft, Magnetismus, Elektricität zustande kommen mögen, dabei will ich hier nicht verweilen. Was ich Anziehung nenne, mag vielleicht durch Stösse oder andere mir unbekannte Hilfsmittel zu Wege kommen . . . ."

Man könnte noch viele interessante Bemerkungen anführen über den Seelenzustand des grossen Physikers, Mathematikers und Philosophen, der sich in diesen questiones so ursprünglich offenbart. Die vorstehenden kurzen Auszüge genügen aber, wie ich glaube, um den Schluss zu rechtfertigen, der in dieser meiner Studie gezogen wird: dass nämlich Newton über den Lichtmechanismus keineswegs die rückständigen Ideen hatte, die man ihm unterschiebt, wenn man ihn als den Begründer der Emissionstheorie hinstellt. In Wirklichkeit schwankt er zwischen den beiden entgegenstehenden Systemen, da er deren Unzulänglichkeit klar bemerkt; und in dieser Hin- und Hererwägung ist er bemüht, sich so wenig wie möglich von dem Boden sicher gestellter Thatsachen zu entfernen; das ist der Grund, warum er keine dogmatische Theorie aufstellt. Es wäre also ungerecht, Newton für das verantwortlich zu machen, was die Anhänger der Emissionstheorie alles mit seiner Autorität gedeckt haben.

III.

Thomas Young nahm die Untersuchung der dünnen Blättchen wieder auf und zeigte, dass sich alles mit äusserster Einfachheit erklärt, wenn man voraussetzt, dass der Lichtstrahl mit der Klangwelle analog ist, die durch einen musikalischen Klang hervorgebracht wird; dass sich die Schwingungen des Äthers, wenn sie den Gesetzen der kleinen Bewegungen unterworfen sind, zusammensetzen, d. h. dass sie „interferieren" müssen, nach dem Ausdruck, den er vorschlägt, um die wechselseitige Beeinflussung zu kennzeichnen.

Obgleich Young geschickt die Vorsicht gebrauchte, sich auf Newtons[1]) Autorität zu berufen, fand die Hypothese gar keinen Anklang; sein Prinzip der Interferenz führte zu der merkwürdigen Konsequenz, dass Licht zu Licht gefügt in gewissen Fällen Dunkelheit hervorbringen könne, ein paradoxes Resultat, das durch die tägliche Erfahrung scheinbar widerlegt wird. Die einzige Bestätigung, die Young beibrachte, war die Existenz der dunklen Ringe bei dem Newtonschen Versuch, eine Dunkelheit, die nach ihm von der Interferenz der auf beiden Seiten der Platte reflektierten Wellen herrührt; aber da die Newtonsche Theorie die Thatsache anders erklärte, blieb der Beweis zweifelhaft; es bedurfte eines experimentum crucis und Young gelang es nicht ein solches zu finden. — Die Wellentheorie versank daher noch einmal in die Dunkelheit der Widersprüche, und das schreckliche Argument der geradlinigen Fortpflanzung richtete sich von neuem gegen sie. Die geschicktesten Mathematiker der Zeit, Laplace, Biot, Poisson hatten sich natürlich der Newtonschen Meinung angeschlossen: besonders Laplace, der berühmte Verfasser der Mécanique céleste, war sogar zur Offensive übergegangen; er hatte die Wellentheorie angegriffen bis in ihre festesten Verschanzungen hinein diejenigen, die der berühmte Huyghens aufgerichtet hatte.

Huyghens hatte in der That in seinem Traité de la lumière ein Problem gelöst, vor dem die Emissionstheorie stumm geblieben war, nämlich die Erklärung der Doppelbrechung des isländischen Doppelspats; seine Wellentheorie führte

1) The Bakerian Lekture on the Theorie of Light and Colours, by Thomas Young. Philos. Transactions of Roy. Soc. London, 1802, S. 12.

zu einer der einfachsten geometrischen Konstruktionen des Ganges der zwei Strahlen, des ordentlichen und ausserordentlichen und die Erfahrung bestätigte in allen Punkten diese Resultate. Es gelang Laplace nun andrerseits mit Hilfe von gewissen Hypothesen über die Konstitution der leuchtenden Atome, den Gang dieser fremdartigen Strahlen zu erklären. Der Sieg der Atomtheorie schien somit vollständig; eine neue Erscheinung wurde gerade rechtzeitig entdeckt, um ihn zu einem glänzenden zu machen.

Malus fand, das ein natürlicher, unter einem bestimmten Winkel reflektierter Lichtstrahl unsymmetrische Eigenschaften annimmt, ähnlich denen der Lichtstrahlen beim isländischen Doppelspat; er erklärt diese Erscheinung durch eine Orientierung des leuchtenden Moleküls und nannte infolgedessen dieses Licht „polarisiert"; das war ein neuer Erfolg für die Emissionstheorie.

Der Triumph war nicht von langer Dauer: im Jahre 1816 vertraute ein junger, kaum aus der polytechnischen Schule ausgetretener Ingenieur, Augustin Fresnel, Arago seine Zweifel über die herrschende Theorie an und kündigte ihm seine Versuche an, die sie umstossen sollten. Sich auf Huyghens Ideen stützend, hatte er die zweifelhafte Frage der Strahlen und Schatten aufgegriffen und sie gelöst; alle Beugungserscheinungen waren auf ein analytisches Problem zurückgeführt und die Beobachtung bewahrheitete in erstaunlicher Weise die Rechnung. Er hatte ohne sie zu kennen die Überlegung Youngs wieder gefunden, ebenso das Prinzip der Interferenz; aber glücklicher wie jener, brachte er das experimentum crucis, den Versuch mit den beiden Spiegeln; hier bringen zwei von derselben Quelle ausgehende Strahlen, frei von jeder Störung, durch ihr Zusammentreffen bald Licht bald Dunkelheit hervor. Der berühmte Young war der erste, der dem Erfolg seines jungen Nebenbuhlers Beifall spendete, und ihm ein Wohlwollen bezeugte, welches sich niemals verleugnete.

So wurde denn Dank dem Experimente mit den zwei Spiegeln die Theorie Youngs, d. h. die vollständige Analogie der Lichtstrahlen und der tönenden Wellen sicher festgestellt.

Ausserdem zeigt die Beugungstheorie von Fresnel auch die Ursache ihrer Verschiedenheit: Das Licht verbreitet sich in geraden Linien, weil die Lichtwellen ausserordentlich klein sind, der Ton breitet sich dagegen aus, weil die Länge der Wellen verhältnismässig sehr gross ist.

So wurde der schreckliche Einwand vernichtet, der den Geist des grossen Newton so sehr gequält hatte.

Aber es blieb noch eine andere wesentliche Verschiedenheit zwischen der leuchtenden und der tönenden Welle zu erklären übrig: diese wird nicht polarisiert. Wie kommt es, dass es die leuchtende Welle wird?

Die Antwort auf diese Frage schien so schwer, dass Young erklärte, auf ihr Suchen zu verzichten. Fresnel arbeitete mehr wie fünf Jahre an ihrer Entdeckung; diese war eben so einfach wie überraschend: die tönende Welle kann nicht polarisiert werden, da ihre Schwingungen longitudinal sind. Das Licht aber wird polarisiert, weil seine Schwingungen transversal, d. h. senkrecht zu den Lichtstrahlen sind.

Von nun an ist die Natur des Lichtes vollkommen aufgehellt; alle Erscheinungen, die als absolute Einwände dagestanden haben, erklären sich mit erstaunlicher Leichtigkeit, bis in ihre kleinsten Einzelheiten.

Ich wollte, ich könnte Ihnen zeigen, durch welch wunderbare Reihe von Experimenten und Schlussfolgerungen Fresnel zu dieser Entdeckung gelangt ist, einer der wichtigsten der modernen Wissenschaft; aber die Zeit drängt. Ich musste mich begnügen, Ihnen zu zeigen, wie gross die Schwierigkeiten waren, die man bis dahin überwinden musste und eile, die Folgerungen daraus durchzugehen.

IV.

Sie haben im Anfang die rein physiologischen Gründe kennen gelernt, die das Studium des Lichtes notwendig zu einem Informationscentrum des menschlichen Geistes machen. Sie können jetzt aus dem Umschwung dieser langen Entwicklung der optischen Theorien sehen, wie sehr dieselben stets mächtige Geister, die sich für die Naturkräfte interessieren, zur Vertiefung anlocken mussten. In der That jede Erscheinung die sich unter unsern Augen vollzieht, enthält eine Übertragung von Kraft oder Bewegung in die Ferne; sei nun die Entfernung unendlich gross, wie im Himmelsraume oder unendlich klein, wie bei den Zwischenräumen zwischen den Molekülen, das Geheimnis bleibt dasselbe. Also das Licht ist der Träger, der uns die Bewegungen der leuchtenden Körper zuführt: den Mechanismus dieser Übertragung zu vertiefen, heisst daher denjenigen von allen andern vertiefen, und Descartes hatte die bewundernswerte Eingebung davon gehabt, als er diese Fragen unter einem einzigen mechanischen Bilde vereinigte: dies ist das heimliche Band, welches die Physiker und Mathematiker zu allen Zeiten zum Studium des Lichtes hinzog.

Von diesem Standpunkte aus betrachtet, erhält die Geschichte der Optik eine grosse philosophische Tragweite; sie wird die Geschichte unserer fortschreitenden Erkenntnis über die Mittel, welche die Natur anwendet, um die Bewegung und die Kraft auf die Entfernung zu übertragen.

Die erste Idee, die dem menschlichen Geiste seit seinem Urzustande kam, um seine Kraft ausserhalb seines Bereiches geltend zu machen, ist der Wurf eines Steines, eines Pfeiles oder sonst eines Geschosses; das ist der Keim der Emissionstheorie. Diese Theorie entspricht dem philosophischen System, welches einen leeren Raum vermutet, wo das Geschoss sich frei bewegt.

Auf einer höheren Stufe hat der Mensch, zum Physiker geworden, eine viel feinere Vorstellung der Bewegungsübertragung durch Wellen, die sich ihm zuerst bei dem Studium der Wogen, dann des Schalles aufdrängte. Diese zweite Anschauung vermutet das Gegenteil, nämlich dass der Raum gefüllt ist; hier giebt es nun keine Übertragung von Materie mehr; die Teilchen schwingen im Sinne der Fortpflanzung, Bewegung und Kraft werden durch Kompression und Dilatation eines stetigen elastischen Mittels übertragen. Das war der Ursprung der Theorie der Lichtwellen; unter dieser Form konnte sie uns nur einen Teil der Erscheinungen darstellen, wie wir vorher gesehen haben; sie war daher ungenügend. Aber die Mathematiker und Physiker vor Fresnel kannten keinen anderen Wellenmechanismus in einem stetigen Medium.

Die grosse Entdeckung Fresnels bestand darin, eine dritte Art der Übertragung zu finden, die ebenso natürlich wie die vorangegangenen war, die aber einen unvergleichlichen Reichtum von Hülfsmitteln darbietet. Es sind die transversalen Wellen, die in einem stetigen inkompressiblen Mittel hervorgerufen, Rechenschaft von allen Eigenschaften des Lichtes geben. Bei dieser Wellenform erweckt die Verrückung der Teilchen eine Elastizität von besonderer Art; es ist das gegenseitige Gleiten der zur Fortpflanzungsrichtung konzentrischen Schichten, welches die Bewegung und Energie übermittelt. Charakteristisch für diese Wellen ist, dass sie keinerlei Dichtigkeitsänderung in dem Medium hervorbringen, wie beim Descartesschen System.

Der oben angekündigte Reichtum von Hilfsquellen rührt daher, dass die Form der Transversalschwingungen unbestimmt bleibt, was den Wellen eine schier unendliche Mannigfaltigkeit verschiedener Eigenschaften verleiht.

Die gradlinigen, zirkulären, elliptischen Formen kennzeichnen genau diese so unerwarteten Polarisationen, welche Fresnel entdeckt hat, und mit Hülfe deren er so bewundernswürdig die schönen Erscheinungen Aragos an Krystallplättchen erklärt hat.

Die Möglichkeit der Existenz von Wellen, die sich ohne Dichtigkeitsänderung verbreiten, hat die mathematische Elasticitätstheorie von Grund aus umgestaltet. Die Mathematiker fanden in ihren Gleichungen diese transversal schwingenden Wellen wieder, welche ihnen bisher unbekannt geblieben waren; sie lernten ausserdem von Fresnel die allgemeinste Konstitution von elastischen Mitteln kennen, an die sie noch nicht gedacht hatten.

In seiner berühmten Abhandlung über die Doppelbrechung stellt der grosse Physiker die Idee auf, dass in den Krystallen die Elasticität des Äthers mit der Richtung veränderlich sein muss, eine unerwartete Annahme von ausserordentlicher Tragweite, welche die festesten Grundlagen der Molekular-Mechanik umkehren musste; die Arbeiten von Cauchy und Green sind schlagende Beweise dafür.

Von diesem Prinzipe aus leitete Fresnel die allgemeinste Gestalt der Wellenoberfläche des Lichtes in Krystallen ab und fand (als besonderen Fall) die Kugel und das Ellipsoïd, welche Huyghens dem isländischen Doppelspat beigelegt hatte.

Diese neue Entdeckung erregte allgemeines Erstaunen bei den Physikern und Mathematikern; als Arago sie vor der Akademie der Wissenschaften auseinandersetzte, erklärte sich Laplace, der so lange feindlich gesinnt war, besiegt. Zwei Jahre später wurde Fresnel, nachdem er schon mit Einstimmigkeit zum Mitglied der französischen Akademie gewählt war, mit derselben Einstimmigkeit zum auswärtigen Mitglied der Royal Society in London gewählt; es war Young selbst, der ihm die Nachricht von dieser Auszeichnung brachte, mit der persönlichen Huldigung seiner aufrichtigsten Bewunderung.

V.

Die endgiltige Anerkennung der Wellentheorie erfordert die Notwendigkeit, die Existenz eines elastischen Mediums anzunehmen, welches die Lichtbewegung übermittelt. Indessen, setzt nicht jede Fernwirkung einer Bewegung oder Kraft dieselbe Bedingung voraus? Faraday hat sich das ehrenvolle Verdienst erworben, als echter Schüler von Descartes und Leibniz, dieses Prinzip aufgestellt und die scheinbare Fernwirkung elektrischer und magnetischer Systeme mit Bestimmtheit auf die Wirkung des zwischenliegenden Mediums zurückgeführt zu haben. Faraday wurde für seinen kühnen Gedanken durch die Entdeckung der Induktion belohnt. Und da die Induktion selbst durch einen von wägbarer Materie freien Raum hindurch stattfindet, ist man gezwungen anzunehmen, dass das wirksame Medium eben dasjenige ist, welches auch die Lichtwellen fortpflanzt, nämlich der Äther.

Die Fortpflanzung einer Bewegung durch ein elastisches Mittel kann keine augenblickliche sein; wenn es in der That der lichttragende Äther ist, der auch die Induktion

überträgt, dann muss sich auch diese mit der Schnelligkeit der Lichtwellen ausbreiten.

Die Bestätigung war schwierig; von Helmholtz, welcher diese Schnelligkeit direkt zu messen suchte, fand, wie einst Galilei, für die Schnelligkeit des Lichtes einen praktisch unbegrenzten Wert.

Aber die Aufmerksamkeit der Physiker wurde durch eine eigentümliche zahlenmässige Übereinstimmung angezogen: Das Verhältnis der elektrostatischen zur elektromagnetischen Einheit der Elektricitätsmenge ist durch eine Zahl dargestellt, die genau der Geschwindigkeit des Lichtes gleich kommt.

Der berühmte Clerk Maxwell zögerte nicht, den Ideen Faradays folgend, in diesem Verhältnis ein indirektes Mass der Induktionsgeschwindigkeit zu erkennen, und durch eine Reihe bemerkenswerter Intuitionen gelangte er dazu, jene berühmte elektromagnetische Lichttheorie aufzustellen, welche unter demselben Mechanismus drei Erscheinungen zusammenfasst, die in ihrer Wahrnehmbarkeit vollständig getrennt sind: Licht, Elektricität und Magnetismus.

Aber abstrakte Theorien der Naturerscheinungen bedeuten nichts, ohne die Bestätigung des Experimentes. Die Theorie von Maxwell wurde dieser Probe unterworfen und der Erfolg überstieg alle Erwartungen.

Die Resultate sind zu frisch im Gedächtnisse und zu bekannt, als dass hier dabei zu verweilen notwendig wäre.

Einem jungen deutschen Physiker, Heinrich Hertz, von früh auf begeistert für die Wissenschaft, gelang es, indem er von Helmholtz und Lord Kelvin die schöne Analyse der oscillierenden Entladungen entnahm, elektrische und elektromagnetische Wellen so vollendet zu erzeugen, dass diese Wellen alle Eigenschaften der Lichtwellen besassen; der einzige Unterschied bestand darin, dass ihre Schwingungszahl geringer war, wie die des Lichtes.

Es folgt daraus, dass man mit elektrischen Entladungen die feinsten Experimente der modernen Optik hervorbringen kann: Reflexion, Brechung, Beugung, gradlinige, zirkuläre und elliptische Polarisation.

Aber ich halte mich auf, meine Herren; ich fühle, dass ich eine zu schwere Aufgabe auf mich genommen habe, indem ich versuchte, Ihnen all die Reichtümer aufzuzählen, welche die Wellen mit transversalen Schwingungen heute in unseren Händen vereinigt haben.

Ich habe im Anfang gesagt, dass mir die Optik als die führende Wissenschaft der modernen Physik erscheine.

Wenn irgend welcher Zweifel sich darob in Ihrem Geiste erhob, so hoffe ich, dass dieser Eindruck sich verwischt hat, um einem neuen Gefühl der Überraschung und Bewunderung Platz zu machen, nachdem Sie gesehen haben, was alles das Studium des Lichts an neuen Ideen über den Mechanismus der Naturkräfte zu Tage gefördert hat.

Es hat unvermerkt zu der Cartesianischen Auffassung zurückgeführt, dass ein einziges Medium den Weltraum erfüllt und der Sitz der elektrischen, magnetischen und Lichterscheinungen ist; es lässt durchblicken, dass dieses Medium der Verwalter der in der materiellen Welt verbreiteten Energie ist, der notwendige Träger der Kräfte, ja selbst der Ursprung der allgemeinen Schwerkraft.

Dieses ganze Werk hat die Optik vollbracht; es ist vielleicht das grösste dieses Jahrhunderts!

Das Studium der Eigenschaften der Wellen, von allen Gesichtspunkten aus zu betrachten, ist wohl heutigen Tages ein wirklich fruchtbarer Weg.

Es ist derjenige, den in seiner doppelten Laufbahn als Mathematiker und Physiker Sir George Stokes gegangen ist, dem wir hier eine so ergreifende und wohl verdiente Huldigung darbringen. Alle seine schönen Arbeiten, ebensowohl die hydrodynamischen, wie die theoretischen oder experimentellen der Optik beziehen sich gerade auf die Verwandlungen, welche die verschiedenen Medien auf die Wellen ausüben, die sie durchsetzen. In den vielfältigen Erscheinungen, welche er entdeckt oder analysiert hat, Bewegungen der Flüssigkeiten, Beugung, Interferenz, Fluorescenz, Röntgenstrahlen, in allen ist dieselbe führende Idee erkennbar, welche ich Ihnen bedeutet habe, und sie macht die harmonische Einheit des wissenschaftlichen Lebens von Sir George Stokes aus.

Fürwahr! Die Universität Cambridge mag stolz sein auf ihren Lucasian Lehrstuhl der mathematischen Physik: denn seit Sir Isaac Newton bis zu Sir George Stokes trägt er einen ruhmvollen Anteil zu dem Fortschritt in der Naturphilosophie bei!

(Aus dem Französischen übersetzt von Hermann Th. Simon.)

(Eingegangen 23. Nov. 1899.)

Personalien.

Der nach Leipzig berufene Direktor des physikalischen Institutes an der Wiener Universität, Hofrat Boltzmann ist aus Gesundheitsrücksichten auf die Dauer des laufenden Semesters beurlaubt worden.

Die Privatdozenten Dr. Loeb und Dr. Binz an der Universität Bonn sind als freiwillige Assistenten des chemischen Instituts für physikalische Chemie und für technische Chemie angenommen worden. An demselben Institut wurde der bisherige Hilfsassistent Max Peschkes zum vierten Unterrichtsassistenten für analytische Chemie ernannt.

Honorardozent an der deutschen technischen Hochschule in Prag, Ludwig Storch, wurde zum ausserordentlichen Professor der physikalischen Chemie dort ernannt.

Für die Redaktion verantwortlich Dr. H. Th. Simon in Frankfurt a. M. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.